VITMO

А.Н. Бабкина, Л.Ю. Миронов

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Санкт-Петербург 2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.Н. Бабкина, Л.Ю. Миронов СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО по направлению подготовки 12.03.03 Фотоника и оптоинформатика в качестве Учебно-методическое пособие для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования бакалавриата

I/ITMO

Санкт-Петербург 2022 Бабкина А.Н., Миронов Л.Ю., Спектральные методы исследования электронной структуры ионов переходных металлов– СПб: Университет ИТМО, 2022. – 69 с.

Рецензент(ы):

Асеев Владимир Анатольевич, кандидат физико-математических наук, , заведующий лабораторией факультета фотоники, Университета ИТМО.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, изучающих «Функциональные оптические материалы», «Оптические дисциплины материалы специального назначения» и «Современные проблемы оптических обучающихся, занимающихся материалов», также для а научноисследовательской деятельностью в сфере разработки и изучения свойств активированных оптических материалов. В пособии изложены основы спектроскопии оптических материалов фотоники, которые активированы ионами переходных металлов: хрома, марганца и железа, включая основы структуры материалов, наиболее распространённые оптических математические модели описания электронной структуры ионов на основе теории кристаллического поля, спектроскопические проявления электронной структуры ионов переходных ионов в оптических материалах, которые позволяют в экспресс-формате определить валентность иона и степень упорядоченности ближайшего окружения.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2022 © Бабкина А.Н., Миронов Л.Ю., 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛА И СТРУКТУРА СТЕКЛОКЕРАМИКИ	5
ОСНОВЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ	. 14
Расщепление кристаллического поля	. 18
Параметр 10 <i>Dq</i>	. 22
Эффект Яна-Теллера	. 25
ДИАГРАММЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ	. 29
Спектроскопические термы и состояния кристаллического поля	. 29
Диаграммы Танабе-Сугано	. 35
Расчет параметров кристаллического поля для конфигурации 3d ³	. 37
Диаграммы Оргела	. 38
ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	. 42
Линии в спектрах поглощения	. 42
Правила отбора и интенсивности полос поглощения	. 43
Ширина полос в спектрах поглощения	. 48
ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ХРОМА	. 50
ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ МАРГАНЦА	. 57
ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА	. 63
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	. 68

введение

Поливалентные ионы используются в качестве лакмусовой бумажки структурных изменений в оптических материалах. Изменение цвета материала, активированного ионами переходных ионов, говорит либо об изменении степени структуры матрицы, либо об упорядоченности изменении симметрии кристаллического окружения ионов переходных металлов и связанного с этим изменением их валентности. Изменение цвета материала научным языком определяется спектроскопическими методами исследования, которые описывают процессы взаимодействия света с электронной структурой ионов, из которых состоит исследуемый материал. В настоящем пособии кратко изложены основы спектроскопии оптических материалов фотоники, которые активированы ионами переходных металлов: хрома, марганца и железа, включая: основные понятия структуры оптических материалов, математические модели описания электронной структуры ионов на основе теории кристаллического поля, спектроскопические проявления электронной структуры ионов переходных которые позволяют в экспресс-формате ионов в оптических материалах, степень упорядоченности ближайшего определить валентность иона И Учебно-методическое пособие окружения. предназначено ДЛЯ студентов бакалавриата, обучающихся дисциплинам: Оптические материалы специального назначения, Основы спектроскопии, Функциональные оптические материалы – в качестве пособия при работе на лекциях, практических и лабораторных занятиях, а также в качестве настольной книги для самостоятельной работы студентов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛА И СТРУКТУРА СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Структура монокристаллических оптических материалов широко рассмотрена во множестве монографий, посвященных в первую очередь физике твердого тела [1,2]. Для моделирования физических процессов часто структура монокристаллов представляется идеальной, лишенной дефектов и примесей. Структура стекла обычно ставится в противоположность структуре кристаллов своей неупорядоченностью, однако в ближнем порядке симметрия структурных единиц стекла повторяет симметрию элементарной ячейки кристаллической решетки аналогичного химического состава. Структуре стекла посвящены несколько методических пособий и книг профессора С.В. Немилова [3,4]. Переходной ступенью ПО степени упорядоченности структуры между монокристаллом и стеклом можно считать стеклокерамику. В силу того, что в монокристаллах структура в первом приближении является максимально упорядоченной, а структура стекла – максимально разупорядоченной, для полноценного описания роли ионов переходных металлов как маркеров структуры необходимо показать плавный переход между этими двумя крайними позициями, добавив описание стеклокристаллических материалов.

С тех пор как в 1953 году Дональд Стуки в компании Корнинг [5] случайным образом получил стеклокерамику на основе стеклообразного дисиликата лития с серебром, началась целая эпоха синтеза и изучения стеклокристаллических материалов, что подстегнуло в том числе развитие физики фазовых превращений.

Наиболее современное, расширенное И принятое международным сообществом определение стеклокерамики звучит следующим образом: «Стеклокерамика – это неорганический, неметаллический материал, полученный путем контролируемой кристаллизации стекла различными способами. Она содержит по крайней мере один тип функциональной кристаллической фазы и объема Объемная доля кристаллизующегося остаточное стекло. может варьироваться от долей процента до почти 100%» [6]. Определение основано прежде всего на том, что стеклокерамика получается из стекла, однако, по сравнению с более ранними определениями, оно не акцентирует внимание на конкретном способе производства. Хотя в настоящее время известно, что первым [5] и одним из самых распространенных способов производства стеклокерамики является кристаллизация стекла посредством термической обработки.

Движущей силой кристаллизации стекла является наличие фазового разделения в матрице, что в свою очередь приводит к расстекловыванию [7]. Склонность стекла определенного состава к фазовому разделению трудно исследовать и еще труднее предсказать. Существует несколько способов исследования наличия фазового разделения в стекле: электронная микроскопия, высокочувствительное малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и оптическая микроскопия, подходящая для ограниченного набора стекол. Поэтому с 1960-х годов ведется разработка более простых методов определения наличия фазового разделения в стекле, например, путем изучения плотности стекла, молярного объема [8] или упругих свойств [9].

Образование кристаллов в стекле можно приближенно считать фазовым переходом первого рода, происходящим в пересыщенном твердом растворе. Этот процесс определяется диффузией ионов, как бы растворенных в матрице стекла, и происходит в температурном диапазоне между температурной стеклования и температурой плавления матрицы.

В широком смысле процесс кристаллизации стекла является диффузионноконтролируемым ростом кристаллов из пересыщенного твердого раствора и делится на две отдельные стадии: стадию зародышеобразования (нуклеации) и роста кристаллов (стадия нормального роста) [10], которые стадию образования характеризуются скоростью зародышей И скоростью кристаллизации соответственно. В некоторых случаях добавляется третья стадия: Оствальдовское созревание или коалесценция (или переконденсация или стадия конкурентного роста кристаллов) [11], которую по своей природе также можно отнести к стадии роста кристаллов, однако она имеет скорость отличную от скорости кристаллизации.

Физически, стадия нуклеации включает в себя образование зародышей кристаллической фазы докритических размеров (сейчас их все чаще называют кластерами и склонны считать, что в силу малых размеров они не обладают симметрией таковой) и их кристаллической как рост ДО достижения критического размера [12]. Так как, во-первых, из-за малых значений критического размера докритические зародыши часто трудно идентифицировать, а во-вторых, в теории кристаллизации часто пренебрегают ростом зародышей до критического размера для упрощения расчетов, в настоящее время нуклеацию обычно понимают как образование зародышей критического размера.

Различают два типа нуклеации: гомогенную и гетерогенную. Подробнее об этих типах можно прочитать в любом учебнике по стеклокерамике [13]. Здесь мы слегка коснемся этих понятий.

В работе профессора Эдгара Занотто [14] было обнаружено простое эмпирическое правило для определения типа зародышеобразования в стекле. Для составов с малыми значениями приведенной температуры стеклования ($T_g/T_f < 0,6$) температура максимальной скорости зародышеобразования (нуклеации) превышает температуру стеклования T_g , и эти стекла демонстрируют гомогенный вид нуклеации в лабораторных условиях. Наоборот, для большинства стекол

6

типичные значения приведенной температуры стеклования выше ($T_g/T_f > 0,6$), а расчетные значения температуры максимальной скорости зародышеобразования значительно ниже T_g ; в таком случае в типичных лабораторных тестах наблюдается только гетерогенное зародышеобразование.

В процессе гомогенного зарождения новая фаза развивается при отсутствии каких-либо посторонних границ за счет локальных флуктуаций плотности и кинетической энергии. Когда происходит нуклеация, компоненты, необходимые для построения зародыша кристалла, должны быть собраны вместе в нужном количестве и в нужном месте. В гомогенном расплаве это - вопрос статистики. Маленькие зародыши имеют повышенное давление паров и, следовательно, более низкую температуру плавления, по этой причине, согласно Тамману [15], зародышеобразование становится бесконечно малым при температурах немного Поскольку ниже температуры плавления матрицы стекла. теплота зародышеобразования может быть легко нивелирована при более низких температурах, то при значительном понижении температуры от температуры зародышеобразование начинает увеличиваться. плавления Однако при понижении температуры быстро увеличивается вязкость стекла [16], что является конкурирующим процессом для зародышеобразования. Таким образом, при еще более низких температурах скорость зародышеобразования снова уменьшается за счет увеличения вязкости. Получается, что скорость зародышеобразования при охлаждении сначала нарастает, а потом понижается, следовательно, при определенной температуре она достигает максимума (рисунок 1).



Рисунок 1 – Скорость зародышеобразования (I) и скорость роста кристаллов (V) в зависимости от относительной температуры (T/T_л). Т_л – температура ликвидуса. ОМ – диапазон метастабильного переохлаждения Оствальда-Майерса [13]

В гетерогенной нуклеации участвуют границы раздела фаз, специальные катализаторы и инородные объекты, отличные от исходной фазы. Такая ситуация

возникает, когда движущие силы, участвующие в образовании новой фазы, больше, чем те, которые необходимы исходной фазе для ее превращения в кристалл [13]. Простыми словами: в ходе гетерогенной кристаллизации происходит образование кристаллов, отличных по химическому составу от матрицы стекла.

Стандартная теория кинетики фазовых превращений основана на работах Джонсона и Мела, Аврами, Колмогорова и Ерофеева [17,18] – за счет чего носит название JMAYK (по первым буквам фамилий авторов на английском языке) – и является универсальным средством, применимым к описанию кристаллизации стеклокерамик со сферическими частицами [12,19,20]. На основе этой теории скорость нуклеации и число ядер как функция времени можно схематично представить для четырех случаев кристаллизации [21] (рисунок 2):

- гомогенное стационарное состояние;
- гомогенное нестационарное состояние;
- гетерогенное стационарное состояние;
- гетерогенное нестационарное состояние.



Рисунок 2 – Число зародышей (N) и скорость нуклеации (I) как функции времени (t): (a) гомогенное стационарное состояние; (б) гомогенное нестационарное состояние; г – гетерогенное нестационарное состояние [21]

Для изучения параметров нуклеации: числа зародышей (N) и скорости зародышеобразования (I) в основном используют так называемые модельные системы, большинство которых представляют собой стекла стехиометрического состава [13]. Основным методом определения скорости нуклеации является метод Таммана [18], который подходит для легкоплавких стекол и заключается в следующем. Для подсчета центров кристаллизации, образовавшихся в запаянной

тонкой стеклянной трубке, расплавляется небольшое количество испытуемого вещества, после чего выдерживается сначала при температуре, для которой требуется определить число центров кристаллизации, а затем при температуре, обеспечивающей условия для быстрого роста уже образовавшихся центров до размеров, видимых в оптический микроскоп, что в дальнейшем позволяет подсчитать их количество.

При синтезе стеклокерамики обычно используют два механизма: объемное и поверхностное зародышеобразование. Механизм объемной нуклеации используется чаще всего для производства готовых оптических элементов или бытовых изделий.

Стеклокерамические первоначально изделия производятся В виле стеклянных изделий и впоследствии кристаллизуются путём термической обработки в термической области немного ниже температуры солидуса; то есть ниже первой точки равновесного плавления стабильного кристаллического вещества, соответствующего определенному химическому составу. Можно было бы ожидать, что образующиеся кристаллы по своему составу и соотношению будут соответствовать тем, которые определяются фазовыми диаграммами для температуры обработки. Однако во многих случаях образуются метастабильные кристаллические фазы, которые при нормальных условиях не должны существовать в данной системе, но которые имеют подходящие оптические и эксплуатационные свойства. Иногда такие метастабильные фазы невозможно сформировать ни при каких условиях из обычных кристаллических порошков, только внутри стеклокерамики. Пожалуй, лучшим примером этого явления является осаждение твердых растворов β-кварца из самых разнообразных литиевых, магниевых и цинковых алюмосиликатных стекол, прогретых при 900°С в течение нескольких часов. Эти β-кварцевые стеклокерамики не только метастабильны при этих температурах, но и во время длительной термообработки при этих или более высоких температурах превращаются в стабильные фазы: βтвердый раствор сподумена, кордиерит или гафнит.

Для однокомпонентных материалов или конгруэнтно плавящихся соединений можно предположить, что скорость роста кристаллов и частота зародышеобразования постоянны во времени. В таком случае объемная доля X, кристаллизующаяся за время t, может быть выражена для малых X следующим образом:

$$X \approx \frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4. \tag{1}$$

Скорость охлаждения, необходимая для предотвращения кристаллизации данной объемной доли, может быть оценена по уравнению (1) путем построения так называемых кривых Т-Т-Т (время-температура-превращение / time-

temperature-transition), которые обычно содержат кривые, рассчитанные либо для минимально различимой объемной доли кристаллизующегося вещества 10⁻⁶ либо для различных температур кристаллизации [22]. Нос на кривой Т-Т-Т, соответствующий наименьшему времени для кристаллизации минимальной объемной доли, является результатом конкуренции между движущей силой кристаллизации, возрастающей с понижением температуры, и подвижностью атомов, уменьшающейся с понижением температуры [23]. Чем ближе температура носа к температуре ликвидуса, тем неустойчивее стекло.



Рисунок 3 – Кривые Т-Т-Т для анортита, соответствующие объемной доле кристаллизованного вещества 10⁻⁶. Кривые рассчитаны с учетом только гомогенной нуклеации с ΔG* = 50, 60 и 70·kT (ΔG* - свободная энергия Гиббса, необходимая для преодоления барьера нуклеации) [24]

Использование контролируемой кристаллизации при производстве стеклокерамики требует внимания как к зародышеобразованию, так и к скорости роста кристаллов. Если первая скорость слишком низкая, рост кристаллов будет происходить из слишком малого количества центров, что может привести к грубой микроструктуре. Также при слишком высокой скорости роста кристаллов может происходить укрупнение микроструктур, что приведет к потере прозрачности материала [10].

При расстекловывании обычных стекол кристаллизация часто вызывается неоднородностями, присутствующими на поверхности стекла, такими как частицы пыли или, в некоторых случаях, царапины. В стеклах, в которых нельзя инициировать контролируемое объемное зародышеобразование, может быть достигнута контролируемая кристаллизация на поверхности, которую можно использовать для производства высокопрочного кристаллизованного стекла. Однако управлять этими процессами сложнее [13], и движущие силы такой

нуклеации все еще исследуются. В результате при поверхностном зародышеобразовании преобладает природа неизвестных центров нуклеации, а кинетические данные для разных стекол и разных условий окружающей среды трудно сравнивать друг с другом [25].

Контролируемая объемная нуклеация стекла открыла множество возможностей лля производства новых материалов. Большая часть стеклокерамики производится с использованием именно этой технологии. Для создания центров нуклеации большой плотности в состав исходного стекла вводят зародышеобразователи. К ним относятся такие металлы как медь, серебро и золото, а также металлы платиновой группы. Но наиболее важная группа зародышеобразователей включает оксиды, такие как TiO₂, P₂O₅ и ZrO₂.

Как только зародыш достигает критического размера, начинается рост кристаллов [26]. Как показано на рисунке 1, кривые I (скорость нуклеации) и V (скорость роста кристаллов) перекрываются. В области метастабильного Оствальда Майерса) зародышеобразование переохлаждения (диапазон отсутствует. В результате только зародыши, образующиеся при низких температурах в I диапазоне, вырастают в кристаллы. Совершенно иная ситуация возникает, если стекло охлаждают от температуры ликвидуса (Т_л) и подвергают термообработке в области Оствальда-Майерса. Хотя скорость роста кристаллов все еще высока, зародыши и, следовательно, кристаллы не могут развиваться. Таким образом. вновь подчеркивается прямая СВЯЗЬ между зародышеобразованием и кристаллизацией. Скорость кристаллизации стекол определяется скоростью, с которой достигается перенос вещества на границу между зародышем и окружающей стеклянной матрицей. Следовательно, граница раздела имеет большое значение для кинетических и морфологических процессов роста кристаллов.

Рост кристаллов при разработке стеклокерамики подразделяется на несколько разновидностей: первичный рост, анизотропный рост, поверхностный рост и вторичный рост. Первичный рост кристаллов относится к процессу, который характеризуется как «рост до соприкосновения». Вторичный рост зародышей уменьшает площадь поверхности новых кристаллов за счет слияния кристаллов, образовавшихся при первичном росте. При первичном и вторичном росте кристаллы ориентированы хаотично в матрице стекла. Контролируемый рост кристаллов также определяет функциональную взаимосвязь между режимом термообработки и свойствами стеклокерамики, такими как коэффициент линейного термического расширения и оптические свойства. Например, установлено [13], что наилучшая прозрачность стеклокерамики может быть

11

достигнута, когда размер кристаллитов составляет половину или равен длине волны видимого света.

Анизотропный рост кристаллов предполагает выделенное направление с более высокими скоростями роста. Анизотропный рост при образовании стеклокерамики характерен для пластинчатых силикатных кристаллов слюдяного типа, а также для цепочечно-силикатных и цепочечно-фосфатных кристаллических структур. Таким образом, это кристаллическое образование используется для производства стеклокерамики, которая имеет высокую механическую прочность и/или высокую ударную вязкость.

В большинстве случаев контролируемый рост кристаллов приводит к образованию нескольких типов кристаллов. Кроме того, некоторые стеклокерамики содержат стеклянную фазу в дополнение к нескольким кристаллическим. Таким образом, рассматриваемые процессы очень сложны, и всеобъемлющей математической теории, описывающей все различные процессы, пока не существует.

В результате при современном уровне знаний о развитии стеклокерамики предполагается, что на кристаллизацию влияют два фактора:

1. Химический состав основного стекла, обычно с добавлением зародышеобразователя.

2. Контролируемая термическая обработка основного стекла с переменным временем и температурой.

Первые патенты, представляющие технологию для производства стеклокерамики, предписывают режим термообработки, показанный на рис. 4а. Формование и отжиг расплавленного прозрачного стекла происходят на этапе I. Последующий повторный нагрев до Т₁ (температура нуклеации) приводит к зародышеобразованию. При дальнейшем повышении температуры до T₂ (температура кристаллизации) происходит полная кристаллизация материала («керамизация»). Стадия IV - отжиг конечного продукта. В настоящее время известно, что первая выдержка (стадия II) стимулирует дальнейшее развитие фазового разделения, при котором зарождение кристаллов может, но не обязано, происходить. На этом этапе создаются все предпосылки для нуклеации. При второй выдержке (стадия III) стекло изменяется до стеклокерамики [27].

12



Рисунок 4 – Схема формирования стеклокерамики как функция времени и температуры: І – выработка и отжиг стекла, ІІ - зародышеобразование, ІІІ - кристаллизация, IV - отжиг конечного продукта; (а) – классическая диаграмма, (б) – модифицированная диаграмма

Однако в современных реалиях между II и III стадиями проходит длительное время, поэтому схема изотермических обработок выглядит несколько иначе (рисунок 4б). В работе Таммана [15] между вторым и третьим этапами происходит линейный последовательный нагрев. Схема на рис. 4б усложняет процесс кристаллизации и смешивает две стадии. В процессе нагревания до температуры кристаллизации стекло проходит те же температуры, что и на стадии зародышеобразования, а это означает, что процесс зародышеобразования инициируется вновь, и количество кристаллических зародышей увеличивается. Тем не продолжительность менее, когда выдержки стекла на стадии зародышеобразования в несколько раз превышает продолжительность выдержки на стадии кристаллизации [28], время прохождения стеклом температурной области зародышеобразования при повторном нагреве очень мало и оказывает незначительное влияние на полученные результаты.

Контрольные вопросы к главе 1

- 1. Что такое стекло, стеклокерамика и кристалл? В чем отличия и сходства их структуры?
- 2. Какой процесс лежит в основе зародышеобразования в стекле?
- 3. Перечислите виды нуклеации, их отличия между собой.
- 4. Назовите все механизмы роста кристаллов в стекле и области их применения.
- 5. Опишите наиболее распространенный способ реализации управляемой кристаллизации стекла в промышленности.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Ионы переходных металлов являются уникальными за счет того, что незаполненная внешняя *d*- или *f*- оболочка атома является чувствительной к симметрии расположения окружающих ионов (лигандов) и к деформации этой симметрии. Другими словами, только по оптическим свойствам ионов переходных металлов можно определить вид и симметрию структурных единиц материала, в который встраивается ион. Ионы переходных металлов играют роль лакмусовой бумажки, визуально изменяя цвет материала при изменении его структуры (рисунок 5).



Рисунок 5 – Фото образцов: ионы хрома 3+ дают зеленый цвет в аморфном материале (1), розовый цвет в кристаллическом (2)

Механизмы взаимодействия ионов переходных металлов и окружающих их кристаллического Изначально, ионов описывает теория поля. теория кристаллического поля использовалась для описания электронной структуры ионов металлов в кристаллах, где они окружены оксидными ионами или другими анионами, которые создают электростатическое поле с симметрией, зависящей от было кристаллической структуры. Позже обнаружено, что такое же расположение заряженных или нейтральных доноров электронных пар вокруг металла существует И других материалах, не обладающих иона В кристаллической решеткой. Взаимодействие окружения с энергетическими переходного металла представляет собой набор уровнями иона электростатических полей, создаваемых отрицательно заряженными анионами или диполярными группами, которые в совокупности называются лигандами и рассматриваются как точечные отрицательные заряды, расположенные на решетке вокруг иона переходного металла. Конечно, это грубое упрощение, потому что размеры анионов или лигандов, таких как O²⁻, OH⁻, H₂O, SO₄²⁻, и т. д., много больше соответствующих ионных радиусов катионов. Двумя параметрами кристаллического поля являются симметрия И напряженность электростатического поля, создаваемого лигандами. Изменения, вызываемые центральным ионом переходного металла, зависят от типа, положения и симметрии окружающих лигандов.

По определению переходной элемент — это металл, имеющий частично заполненную d- или f- оболочку. Более широкое определение включает также те элементы, которые имеют частично заполненные d- или f- оболочки в любой из их обычно встречающихся степеней окисления. Таким образом, основное взаимодействие окружения c ионами переходных металлов происходит посредством взаимодействия с электронами на d- или f- орбитали. Чтобы ясно понять вид взаимодействий, ответственных за влияние кристаллического поля в комплексах переходных металлов, необходимо знать геометрические формы dорбиталей. Есть пять видов волновых функций, которые можно записать для орбиталей, имеющих типичную четырехлепестковую форму.



Рисунок 6 – Граничная поверхность атомных орбиталей. Поверхности представляют вероятности распределения электронов на каждой орбитали. Показан знак каждой волновой функции. *d*-орбитали разделены на две группы, *t*_{2g} и *e*_g, на основе пространственной конфигурации относительно декартовых осей

Пять *d*-орбиталей, встречающихся в каждой оболочке с главным квантовым числом 3 или выше, обозначаются d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , и каждая орбиталь имеет четыре доли в противоположных квадрантах. Это показано на рисунке 6. Пять *d*-орбиталей можно разделить на две группы на основе их углового распределения. Три орбитали d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} имеют лепестки, расположенные между декартовыми осями. Эта группа обозначена t_{2g} : здесь *t* относится к трехкратному вырождению; индекс 2 указывает на то, что знак волновой функции не меняется при вращении вокруг осей, диагональных к декартовыми

осям; а нижний индекс g снова указывает на то, что волновая функция не меняет знака при инверсии (gerade). Две другие орбитали, $d_{x^2-v^2}$ и d_{z^2} , имеют доли, направленные вдоль декартовых осей. Они обозначаются eg, где e обозначает двукратное вырождение. Орбиталь d_{z^2} имеет форму, отличную от остальных четырех. Однако эта разница только кажущаяся. Орбиталь d_{z^2} представляет собой линейную комбинацию двух орбиталей, $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$, имеющих ту же форму, что и другие *d*-орбитали, но не являющихся независимыми от них. Обратите внимание, что каждая из пяти d-орбиталей имеет симметричную (g) волновую функцию, как и s-орбиталь. Таким образом, говорят, что d- и sорбитали имеют одинаковую четность, а *d*-орбитали (g- четная) и p-орбитали (uнечетная) имеют противоположную четность. Знаки плюс и минус, связанные с орбиталями, показанными на рисунке 6, относятся к математическим знакам волновых функций. Однако плотность электронов всегда положительна и получается путем возведения волновой функции в квадрат. Иногда для двух групп *d*-орбиталей используется альтернативное обозначение, а именно d_{ε} и d_{γ} для орбиталей e_g и t_{2g} соответственно.

Элементы первого переходного ряда имеют электронные конфигурации общего вида:

$$(1s)^{2}(2s)^{2}(2p)^{6}(3s)^{2}(3p)^{6}(3d)^{10-n}(4s)^{1 \text{ или } 2},$$
(2)

где n=0, 1, 2, ..., 10. При переходе от одного элемента к другому по первого ряда переходных элементов 3d-орбитали заполняются последовательно. Катионы в различных степенях окисления переходных элементов образуются путем удаления 4s и некоторых или всех 3d электронов. В таблице 1 приведены электронные конфигурации переходных элементов первого ряда в их естественных степенях окисления в геохимических средах.

В изолированном ионе переходного металла электроны имеют равную вероятность находиться на любой из пяти *d*-орбиталей, поскольку эти орбитали имеют одинаковые энергетические уровни. Если на центральный ион металла наложить сферически-симметричное поле с отрицательным зарядом поля лигандов, *d*-орбитали останутся вырожденными, но с некоторыми изменениями энергии свободного иона (рисунок 7).

Когда ион переходного металла находится в кристаллической структуре, влияние несферического электростатического поля на пять вырожденных *d*орбиталей заключается в снижении вырождения за счет разделения *d*-орбиталей на разные энергии вокруг центра тяжести или барицентра нерасщепленных энергетических уровней. Способ и степень снятия пятикратного вырождения зависят от типа, положения и симметрии лигандов, окружающих переходный металл.

N	Элемент	Электронная конфигурация									
	_	Атом	M(I)	M(II)	M(III)	M(IV)	M(V)	M(VI)			
19	K	$[Ar]4s^1$	[Ar]	. ,		~ /	~ /	~ /			
20	Ca	$[Ar]4s^2$		[Ar]							
21	Sc	$[Ar]3d^{1}4s^{2}$			[Ar]						
22	Ti	$[Ar]3d^{2}4s^{2}$		$[Ar]3d^2$	$[Ar]3d^1$	[Ar]					
23	V	$[Ar]3d^{3}4s^{2}$		$[Ar]3d^3$	$[Ar]3d^2$	$[Ar]3d^1$	[Ar]				
24	Cr	$[Ar]3d^54s^2$		$[Ar]3d^4$	$[Ar]3d^3$	$[Ar]3d^2$	$[Ar]3d^1$	[Ar]			
25	Mn	$[Ar]3d^54s^2$		$[Ar]3d^5$	$[Ar]3d^4$	$[Ar]3d^3$					
26	Fe	$[Ar]3d^{6}4s^{2}$		$[Ar]3d^6$	$[Ar]3d^5$						
27	Со	$[Ar]3d^{7}4s^{2}$		$[Ar]3d^7$	$[Ar]3d^6$						
28	Ni	$[Ar]3d^{8}4s^{2}$		$[Ar]3d^{8}$	$[Ar]3d^7$						
29	Cu	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Ar]3d^{10}$	$[Ar]3d^9$							
30	Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$		$[Ar]3d^{10}$							
31	Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$			$[Ar]3d^{10}$						
32	Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$				$[Ar]3d^{10}$					
	$[Ar] = 1s^2 2$	$s^2 2p^6 3s^2 3p^6$									
	•				^						
	T i				Прир	ост					
-		N.		энергии							
INS											
fep	·	Барицентр									
ъ Б		1									
	Свободный	Притяжение	Оттал	Отталкивание Лестабилизация Расшелление							
	ион	между заряда	ми за	счет	электронов	криста	аллического)			
		металла и лига	нда запол обо	пенной лочки	в d-оболочк	е поля за сче	d-орбитали т окружения	4			
	л	7 0		2.1	<u> </u>			-			

Таблица 1 – Электронные схемы переходных элементов первого ряда

Рисунок 7 – Относительные энергии 3*d*-орбиталей переходного металла в октаэдрической координации. (а) Энергетические уровни свободного катиона; б) электростатическое притяжение между катионом и анионами; (с) отталкивание между анионами и электронами на катионах, отличных от находящихся на 3*d*-орбиталях; (г) отталкивание между анионами и 3*d*-электронами; д) расщепление 3*d*-орбитальных энергетических уровней в октаэдрическом кристаллическом поле

Расщепление кристаллического поля

Когда ион переходного металла находится в октаэдрическом окружении с шестью одинаковыми лигандами, расположенными вдоль декартовых осей, электроны на всех пяти 3*d*-орбиталях отталкиваются отрицательно заряженными анионами или диполярными лигандами, и барицентр вырожденных уровней поднимается. Поскольку лепестки e_g -орбиталей направлены в сторону лигандов, электроны на этих двух орбиталях отталкиваются в большей степени, чем на трех t_{2g} -орбиталях, направленных между лигандами. Эта разница между e_g и t_{2g} орбиталями показана на рисунке 8 для $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} орбиталей в плоскости *x*-*y*. Следовательно, e_g -орбитали имеют более высокую энергию по сравнению с t_{2g} орбиталями, что представлено диаграммой энергетических уровней на рисунке 7. Далее речь пойдёт об энергетических уровнях ионов переходных металлов именно в октаэдрическом окружении.



Рисунок 8 – Ориентация лигандов и *d*-орбиталей иона переходного металла в октаэдрической координации. (а) Ориентация лигандов относительно декартовых осей; (б) плоскость х-у иона переходного металла в октаэдрическом кристаллическом поле. Орбиталь d_{xy} заштрихована; орбиталь $d_{x^2-y^2}$ - нет; лиганды обозначены как черные кружки

Разница в энергии между t_{2g} и e_g -орбиталями называется расщеплением кристаллического поля и обозначается Δ_0 . В качестве альтернативы иногда используется символ 10 Dq, используемый в теории поля лигандов, и $\Delta_o = 10 Dq$. Аналогичное энергетическое расщепление между t_{2g} и e_g -орбитальными группами существует на схематической диаграмме уровней энергии молекулярных орбиталей, показанной на рисунке 9, где показано, что 10 Dq (или Δ_0) представляет собой энергетическое расстояние между орбиталями t_{2g} и

разрыхляющей (анти-связывающей) группой e_g . Значение Δ_o или 10 Dq могут быть оценены из измерений спектров поглощения или фотовозбуждения и фотолюминесценции материалов, содержащих переходные металлы в видимой и ближней инфракрасной области, что будет описано далее.



Рисунок 9 – Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для координационного комплекса переходного металла [ML₆]. (а) Энергетические уровни атомных орбиталей свободного катиона, М; (б) уровни энергии для шести лигандов, L, перед связыванием; (в) уровни энергии молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса [ML₆]

В модели кристаллического поля предполагается, что расщепленные *3d*уровни орбитальной энергии подчиняются правилу «центра тяжести». В результате три орбитали t_{2g} находятся на 0,4 Δ_0 ниже, а две орбитали e_g подняты на 0,6 Δ_0 выше барицентра (рисунок 10). Это следует из простого алгебраического рассуждения, что энергия шести электронов на трех t_{2g} орбиталях компенсируется энергией четырех электронов на двух e_g -орбиталях. Таким образом, каждый электрон на t_{2g} -орбитали стабилизирует ион переходного металла на 0,4 Δ_0 , тогда как каждый электрон на e_g -орбитали снижает стабильность на 0,6 Δ_0 . Результирующая чистая энергия стабилизации называется энергией стабилизации кристаллического (CFSE).



Рисунок 10 – Расщепление кристаллического поля в октаэдрическом окружении

Распределение 3*d*-электронов в конкретном ионе переходного металла определяется двумя противоположными тенденциями. Во-первых, отталкивание и обменные взаимодействия между электронами заставляют их распределяться равномерно по как можно большему числу 3*d*-орбиталей с параллельными спинами. Это соответствует первому правилу Хунда. Во-вторых, эффект расщепления кристаллического поля заключается в том, что электроны заселяют 3d-орбитали, имеющие самую низкую энергию. Эти две противоположные тенденции приводят к высокоспиновым и низкоспиновым электронным конфигурациям в некоторых ионах переходных металлов. Различие между высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями является экспериментальным, например, основанным. на межатомных расстояниях, магнитной восприимчивости, пропускании в видимой области и различных рентгеновских спектроскопических измерениях, а в случае железа - на химическом изомерном сдвиге – параметре, определяемом методом мёсс-бауэровской спектроскопии.

Комплексы с большим количеством неспаренных электронов обычно называются высокоспиновыми, низкоспиновые комплексы содержат наименьшее количество неспаренных электронов. Высокоспиновые комплексы обычно образуются С лигандами слабого поля, когда энергия расщепления кристаллическим Δ_{0} мала. Обратное относится полем к низкоспиновым комплексам, в которых лиганды сильного поля вызывают максимальное связывание электронов в наборе из трех атомных орбиталей t_{2g} из-за большого Δ_0 (рисунок 11).

20



комплексы

В структурах, содержащих тетраэдрические координационные центры, лиганды можно рассматривать как лежащие на чередующихся вершинах куба с ионом переходного металла в центре. У тетраэдра отсутствует центр симметрии, поэтому по номенклатуре теории групп две группы орбиталей обозначаются t₂ (для орбиталей d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}) и e (для орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}), нижний индекс gопущен. В тетраэдрическом окружении электроны на t2-орбиталях теперь отталкиваются лигандами в большей степени, чем электроны на е-орбиталях. Это приводит к инверсии энергетических уровней относительно уровней иона октаэдрической Энергетическое переходного металла В координации. орбитальными энергетическими расщепление между уровнями t_2 И е обозначается тетраэдрическим параметром расщепления кристаллического поля $\Delta_{\rm t}$. Орбитали группы е стабилизируются на $0,6 \Delta_{\rm t},$ орбитали a t_2 дестабилизируются на 0,4 Δ_t . Эти отношения показаны на диаграмме уровней энергии на рисунке 12.



Рисунок 12 – Расщепление кристаллического поля 3*d*-орбиталей переходных металлов в (а) кубическом (8-кратное); (б) додекаэдрическом (12-кратное); (в) тетраэдрическом (4-кратное); (г) сферическом; д) октаэдрическом (6-кратное) окружении

Параметр 10 Dq

В октаэдрическом окружении иона металла электростатическое поле, создаваемое шестью лигандами (представленными В виде точечных вблизи отрицательных зарядов И взаимодействующими С электроном центрального катиона), выражается потенциалом:

$$V_{oct} = \frac{6Z_L e}{R} + \frac{35Z_L e}{4R^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right), \tag{3}$$

где ($Z_L e$) - заряд лигандов, удаленных на расстояние R от катиона, x, y, z и r полярные координаты электрона. Первый и наибольший член этого выражения ($6Z_L e/R$) представляет собой постоянный потенциал, вносимый электронами [Ar]. Этот член вносит основной вклад в термодинамические свойства соединения с переходными металлами и влияет на барицентр 3d-орбитальных энергетических уровней (рисунок 7). Однако, поскольку член ($6Z_L e/R$) сферически симметричен, он не участвует в расщеплении 3d-орбитальных энергетических уровней. Следовательно, им обычно пренебрегают в теории кристаллического поля, поскольку он не имеет значения, когда рассматриваются различия в энергии.

Второй член в уравнении (3) можно выразить как:

$$U'_{oct} = D\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right),$$
 (4)

где *D* – константа, равная:

$$D = \frac{35Z_L e}{4R^5}.$$
 (5)

Потенциал V'_{oct} , взаимодействующий с 3d-электронами на t_{2g} - и e_g орбиталях, приводит к следующим выражениям для их соответствующих энергий:

$$E(t_{2g}) = -4 Dq, (6)$$

$$E(e_g) = +6 Dq, \tag{7}$$

где

$$q = \frac{2s}{105} \int_0^\infty r_{3d}^2 (r) r^4 r^2 dr = \frac{2s(r^4)}{105},$$
(8)

так что разница энергий между t_{2g} - и e_g - орбиталями равна:

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10 Dq, \qquad (9)$$

что эквивалентно параметру расщепления кристаллического поля Δ_{o} .

В уравнении (8), $\langle r^4 \rangle$ — среднее значение четвертой степени радиального расстояния 3*d*-орбитали от ядра. Хотя точных оценок $\langle r^4 \rangle$ пока нет, предполагается, что его значение примерно постоянно для катионов схожей валентности в одном и том же переходном ряду. Комбинируя уравнения (5) и (8), произведение *D* и *q* равно ($Z_L e^2/6R^5$) $\langle r^4 \rangle$, так что:

$$\Delta_o = 10Dq = \frac{Z_L e^2}{6R^5} \langle r^4 \rangle = \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5},\tag{10}$$

где Q – константа.

Обратная зависимость пятой степени расщепления кристаллического поля от расстояния металл-кислород, выраженная в уравнении (10) имеет фундаментальное значение при интерпретации спектров активированных материалов от видимого до ближнего ИК диапазона.

Величина параметра расщепления кристаллического поля, Δ или 10 Dq, может быть оценена двумя независимыми методами. Самый распространённый способ оценки Δ — это оценка положения полос поглощения в спектрах соединений переходных металлов. Энергия, необходимая для возбуждения электрона с одной 3*d*-орбитали на другую 3*d*-орбиталь с более высокой энергией, соответствует излучению в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра. Поглощение видимого излучения такими внутриэлектронными переходами является наиболее распространенной причиной окраски соединений и минералов с переходными металлами. Соответственно,

спектры кристаллического поля обычно называют оптическими спектрами, имея в виду цветовые вариации фаз, содержащих переходные металлы, которые видны глазу. Спектры кристаллического поля также называются *d-d*-спектрами и, в более общем смысле, электронными спектрами поглощения, хотя последнее обозначение также включает межэлектронные переходы или переходы с переносом заряда между соседними ионами. Этому способу и посвящено данное методическое пособие. Второй способ оценки значения Δ — по графикам термодинамических данных для ряда сходных соединений переходных элементов.

Можно сделать определенные обобщения относительно факторов, влияющих на величину Δ или 10 Dq.

1. Тип катиона. Значения Δ обычно выше для трехвалентных катионов, чем для соответствующих двухвалентных ионов. Существует общая последовательность значений Δ_0 , которые возрастают в следующем порядке (для фторидных комплексов высокоспиновых катионов переходных элементов первого ряда): $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+}$.

2. Тип лиганда. Лиганды, координированные вокруг ионов переходных металлов, также можно расположить в порядке возрастания Δ_0 . Этот порядок называется спектрохимическим рядом, отражающим цветовые вариации химических соединений отдельных катионов с разными лигандами. Таким образом, для катионов Cr³⁺ и Co³⁺ в октаэдрическом окружении с разными лигандами порядок возрастания Δ_0 таков: $I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < CO_3^{2-} < CO_3^{2-}$ $O^{2-} < H_2O < NH_3 < SO_3^{2-} < NO_2^{-} < HS^{-} < CN^{-}$. Во многих материалах, содержащих переходные металлы, кислород является наиболее распространенным лигандом, связанным с катионами, например, в силикатах, оксидах, карбонатах, фосфатах и сульфатах. Однако тип кислородной связи варьируется от свободных анионов О²⁻ в оксидах до ионов OH⁻, к немостиковому Si—O⁻ в большинстве силикатов, до мостиковых ионов Si—O—Si в пироксенах и амфиболах, до H₂O в различных гидратированных минералах. Такие различия в типах кислородных связей могут приводить к небольшим вариациям Δ и влиять на спектры поглощения, цвет материалов и занятость катионных позиций в кристаллических структурах.

3. Межатомное расстояние. На значение Δ влияет расстояние между переходным металлом и окружающими лигандами согласно уравнению (10). Рубин окрашен в красный, а не в зеленый цвет, как эсколаит (Cr₂O₃), из-за сжатия Cr³⁺ (61 пм), замещающего ионы Al³⁺ (57 пм) в структуре корунда.

4. Давление. При повышенном давлении обратная зависимость пятой степени Δ, выраженная уравнением (10) сводится к:

24

$$\frac{\Delta_P}{\Delta_0} = \left(\frac{R_0}{R_P}\right)^5,\tag{11}$$

где Δ_P , Δ_0 , и R_P , R_0 - расщепление кристаллического поля и среднее расстояние между катионом и кислородом для иона переходного металла в структуре материала при высоком давлении и давлении окружающей среды соответственно.

5. Температура. Температурное изменение Δ может быть выражено как:

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_0} = \left(\frac{v_0}{v_T}\right)^{5/3} = [1 - \alpha(T - T_0)]^{-5/3},$$
(12)

где Δ_T , Δ_0 , и V_T , V_0 – расщепления кристаллического поля и молярные объемы при повышенных температурах (*T*) и комнатной температуре (*T*₀) соответственно; α - объемный коэффициент теплового расширения. Обычно $V_T > V_0$, так что при повышенных температурах можно ожидать пониженных значений Δ .

6. Симметрия лигандного окружения. Как отмечалось ранее, ∆ зависит от симметрии лигандов, окружающих ион переходного металла. Соотношения между размером расщепления кристаллического поля в октаэдрической, тетраэдрической, объемно-центрированной кубической и додекаэдрической координации, показанные на рисунке 12, можно просуммировать следующим образом:

$$\Delta_o: \Delta_c: \Delta_d: \Delta_t = 1: -\frac{8}{9}: -\frac{1}{2}: -\frac{4}{9}.$$
 (13)

Эффект Яна-Теллера

Теоретически, искажения координационных полиэдров в кристаллических структурах некоторых соединений переходных металлов предсказаны так называемым эффектом Яна-Теллера. Ян и Теллер (1937) доказали, что если основное состояние или самый низкий энергетический уровень молекулы вырождены, то оно спонтанно искажается до более низкой симметрии, чтобы снять вырождение и сделать один энергетический уровень более стабильным. Например, если одна из 3*d*-орбиталей полностью пуста или полностью заполнена, а другая с такой же энергией заполнена лишь наполовину, предполагается, что окружение вокруг иона переходного металла спонтанно искажается до другой геометрии, в которой более стабильная электронная конфигурация достигается за счет понижения энергии наполовину заполненной орбитали.

Доказательство теоремы Яна-Теллера лежит в области теории групп и квантовой механики. Однако происхождение искажающих сил можно проиллюстрировать, рассматривая ион Mn^{3+} в октаэдрической координации с кислородом. Ион Mn^{3+} имеет высокоспиновую конфигурацию $(t_{2g})^3 (e_g)^1$, в

которой каждая t_{2g} -орбиталь занята одним 3d-электроном, а четвертый электрон может занимать либо $d_{x^2-y^2}$ либо d_{z^2} -орбиталь (рисунок 13). Если четыре атома кислорода в плоскости *x*-*y* движутся к центральному иону Mn^{3+} и одновременно два атома кислорода вдоль оси *z* удаляются, то единственный электрон e_g будет склоняться к орбитали d_{z^2} , на которой отталкивание ионами кислорода меньше, чем в орбитали $d_{x^2-y^2}$. Поэтому орбитальная группа e_g разделяется на два энергетических уровня, причем орбиталь d_{z^2} становится более стабильной (ее энергия будет уменьшаться). В то же время орбитальная группа t_{2g} расщепляется на два энергетических уровня, d_{xz} и d_{yz} - орбитали становятся более стабильными, чем d_{xy} - орбиталь. Четыре расстояния Mn—O в плоскости *x*-*y* становятся меньше двух расстояний по оси *z*. Результирующий координационный полиэдр и относительные энергии 3*d*-орбиталей схематически показаны на рисунке 13а.



Рисунок 13 – Расположение лигандов и относительные энергетические уровни 3d-орбиталей ионов переходных металлов в тетрагонально искаженных октаэдрических координациях. (а) – октаэдрический участок, вытянутый вдоль одной из осей тетрады (вдоль оси z); (б) октаэдрический участок, сжатый по одной из осей тетрады (вдоль оси z). Расположение лигандов и уровни энергии для идеальной октаэдрической координации показаны для справки Существует и обратная ситуация, когда два иона кислорода вдоль оси z могут приближаться к иону Mn^{3+} (рисунок 13б). Это приводит к стабилизации орбитали $d_{x^2-y^2}$ относительно орбитали d_{z^2} и более коротким расстояниям Mn— О вдоль оси z по сравнению с плоскостью x-y. В любой из тетрагонально искаженных симметрий, показанных на рис. 13 ион Mn^{3+} становится более стабильным по отношению к идеальному октаэдрическому координационному узлу. Однако в большинстве материалов ион Mn^{3+} находится в аксиально вытянутом октаэдре.

Ионы переходных металлов, наиболее подверженные большим яноктаэдрической теллеровским искажениям В координации В оксидных структурах, имеют $3d^4$, $3d^9$ и низкоспиновую $3d^7$ конфигурацию, в которых один или три электрона занимают e_{e} -орбитали. Так, ионы Cr^{2+} и Mn^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{3+} , соответственно, стабилизируются в искаженных средах, в результате чего соединения, содержащие эти катионы, часто деформируются от типовых структур. И наоборот, эти катионы могут стабилизироваться в искаженных координациях, уже существующих в минеральных структурах.

Неравномерное распределение электронов существует и на t_{2g} -орбиталях некоторых ионов переходных металлов, в том числе в $3d^1$, $3d^2$ и высокоспиновых $3d^6$ и $3d^7$ конфигурациях, предполагая, что орбитальная группа t_{2g} также может подвергаться ян-теллеровскому расщеплению. Однако ван Флек (1939) доказал и на примерах подтвердил, что ян-теллеровские искажения малы при наличии вырождения в орбитальной группе t_{2g} . Например, расщепление нижних уровней t_{2g} -орбиталей, δ_1 , изображенное на рис. 13, составляет примерно от 10 см⁻¹ до 100 см⁻¹, тогда как катионы, такие как Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} и Co^{2+} , встречаются в типа MgO, обеспечивающих правильные октаэдрические структурах координационные центры. Напротив, расщепление верхнего уровня e_g -орбиталей, δ_3 , намного больше и может составлять порядка нескольких тысяч единиц волнового числа. В некоторых структурах, содержащих ионы Mn³⁺, Cr²⁺ и Cu²⁺ в октаэдрических позициях, энергетические расстояния между d_{z^2} и $d_{x^2-v^2}$ орбиталями (δ_3) могут быть сравнимы со значениями Δ_0 .

Контрольные вопросы к главе 2

- 1. Опишите особенности электронной оболочки *d*-элементов.
- 2. Назовите все пять видов *d*-орбиталей, их форму и расположение на энергетической схеме в зависимости от симметрии окружения иона.
- 3. Объясните физический смысл параметра 10 *Dq* и то, какие факторы влияют на его величину.
- 4. Объясните эффект Яна-Теллера и его влияние на свойства *d*-ионов.

ДИАГРАММЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Спектральные термы и состояния кристаллического поля

Влияние октаэдрического кристаллического поля на 3*d*-орбитали иона переходного металла состоит в разделении исходной группы из пяти 3*d*-орбиталей на два уровня, низкоэнергетическую группу из трех t_{2g} -орбиталей и высокоэнергетическую группу из двух e_g -орбиталей, разделенных на энергию Δ_o (см. рис. 7). На рисунке 14 представлены энергетические уровни иона Ti³⁺ до и после возбуждения его единственного 3*d*-электрона с t_{2g} -орбитали на e_g -орбиталь, когда катион находится в октаэдрическом окружении с шестью лигандами.



Рисунок 14 – Диаграмма энергетических уровней для иона Ti³⁺ (3d¹) в октаэдрическом кристаллическом поле

Диаграмма энергетических уровней показывает, что энергетическое разделение между двумя электронными состояниями увеличивается с увеличением силы кристаллического поля. Два состояния кристаллического поля получены из одного энергетического уровня для газообразного или свободного от поля иона Ti³⁺, обозначаемого как терм ²D. Низшее энергетическое состояние или основное состояние иона Ti³⁺ в октаэдрическом кристаллическом поле может иметь только одну конфигурацию $(t_{2g})^1 (e_g)^0$. Катионы с девятью 3*d*-электронами, такие как Cu²⁺, также могут иметь только одну конфигурацию в основном состоянии, $(t_{2g})^6 (e_g)^3$. Поглощение излучения при 12 600 см⁻¹ водным раствором [Cu(H₂O)₆]²⁺, возбуждает электрон с t_{2g} -орбитали на дырку или вакансию на уровне e_g с переходом в возбужденное состояние с конфигурацией $(t_{2g})^5 (e_g)^4$. В качестве альтернативы переход можно рассматривать как перенос дырки с незаполненной e_g -орбитали на t_{2g} -орбиталь. В результате диаграмма энергетических уровней для катиона $3d^9$ аналогична диаграмме для катиона $3d^1$, но уровни перевернуты. Это показано на рис. 15.



Рисунок 15 – Диаграмма энергетических уровней для иона Cu²⁺ (3d⁹) в октаэдрическом кристаллическом поле

Диаграммы энергетических уровней для катионов с более чем одним или менее чем девятью 3*d*-электронами более сложны. Для таких ионов существует

более двух способов расположения 3*d*-электронов на орбиталях бесполевого катиона, что приводит к нескольким электронным конфигурациям с различными межэлектронного отталкивания для возбужденных состояний. энергиями Различные электронные конфигурации для изолированных ионов называются спектральными термами, L-S или термами Рассела-Сондерса и обозначаются такими символами, как ²D, ³F, ⁶S и т. д. Заглавные буквы обозначают полные атомные орбитальные угловые моменты ($L = \sum m_l$), суммирующиеся по всем 3*d*электронам, при этом терминология аналогична таковой для отдельных s-, p-, d- и f-электронов. Цифры в верхнем индексе обозначают кратности спинов (мультиплетность), r, где $r = (2\sum m_s + 1)$ и $m_s = \pm \frac{1}{2}$ для каждого неспаренного электрона. Таким образом, спиновая мультиплетность получается простым добавлением единицы к общему числу неспаренных электронов в электронной конфигурации. Состояния с нулем, одним, двумя и т. д. неспаренными электронами обозначаются соответственно синглетными, дублетными, триплетными и т. д. состояниями. Номенклатура спектральных термов обобщена в таблице 2 для каждой конфигурации d^n . Ион $3d^1$, такой как Ti^{3+} , имеет только один терм, ${}^{2}D$, тогда как ион Fe²⁺ с шестью 3*d*-электронами имеет шестнадцать таких термов, включая квинтетный основной терм ^{5}D и несколько возбужденных триплетных и синглетных термов. Каждый спектральный терм имеет свой энергетический уровень, поскольку электроны, занимающие разные орбитали, взаимодействуют друг с другом и с ядром по-разному.

Энергетическое расщепление между различными спектроскопическими термами выражается параметрами Рака́ В и С, которые в свободном (газообразном) катионе являются мерой межэлектронного отталкивания, результате кулоновского и обменного возникающего В взаимодействий. Энергетическое расщепление между спектральными термами одной и той же спиновой мультиплетности обычно содержит параметр Рака В, тогда как оба параметра В и С появляются в выражениях для разности энергий между членами, имеющими разные спиновые мультиплетности. Хотя эти параметры могли быть получены путем точных вычислений кулоновского и обменного интегралов, они могут быть определены эмпирически из измерений атомных спектров.

Диаграмма уровней энергии для Ti^{3+} на рис. 14 показывает, каким образом терм ²D расщепляется на два разных уровня или состояния кристаллического поля, когда катион находится в октаэдрическом кристаллическом поле, создаваемом окружающими лигандами. Аналогичным образом спектральные термы для каждой $3d^n$ конфигурации становятся расщепленными на один или несколько уровней кристаллического поля, когда ион переходного металла входит в координационный центр в кристаллической структуре. Степень, с

которой каждый спектральный терм расщепляется на уровни, может быть получена полуэмпирическими расчетами на основе параметров межэлектронного отталкивания Рака́ *B* и *C*, полученных из атомных спектров.

3 <i>d</i> ^н конфигурации для ионов переходных металлов								
Конфигурация		Катионы					Спектральные термы	
	M^{1+}	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	M^{5+}	M^{6+}	M^{7+}	
[Ar]	\mathbf{K}^+	Ca ²⁺						¹ S
$[Ar]3d^0$			Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}	¹ S
$[Ar]3d^{10}$	Cu^+	Zn^{2+}	Ga ³⁺	Ge^{4+}				
$[Ar]3d^1$			Ti^{3+}	V^{4+}				^{2}D
$[Ar]3d^9$		Cu^{2+}						
$[Ar]3d^2$			V^{3+}					${}^{3}F, {}^{3}P, {}^{1}G, {}^{1}D, {}^{1}S$
$[Ar]3d^8$		Ni ²⁺						
$[Ar]3d^3$			Cr^{3+}	Mn^{4+}				${}^{4}F, {}^{4}P, {}^{2}H, {}^{2}G, {}^{2}F, {}^{2}D,$
$[Ar]3d^7$		Co^{2+}	Ni ³⁺					^{2}D
$[Ar]3d^4$		Cr^{2+}	Mn^{3+}					${}^{5}D, {}^{3}H, {}^{3}G, {}^{3}F, {}^{3}F, {}^{3}D,$
$[Ar]3d^6$		Fe^{2+}	Co^{3+}					${}^{3}P, {}^{3}P, {}^{1}I, {}^{1}G, {}^{1}G, {}^{1}F,$
								${}^{1}D, {}^{1}D, {}^{1}S, {}^{1}S$
$[Ar]3d^5$		Mn^{2+}	Fe ³⁺					${}^{6}S, {}^{4}G, {}^{4}F, {}^{4}D, {}^{4}P, {}^{2}I,$
								$^{2}H, ^{2}G, ^{2}G, ^{2}F, ^{2}F, ^{2}D,$
								${}^{2}D, {}^{2}P, {}^{2}S$

Таблица 2 – Спектральные термы, возникающие из каждой 3*d*ⁿ конфигурации для ионов переходных металлов

Известно, что для октаэдрических сред в совокупности существует только пять типов состояний кристаллического поля, которые могут возникать из различных спектральных термов свободных ионов переходных металлов, когда они помещаются в октаэдрическое кристаллическое поле. Эти состояния кристаллического поля приведены в таблице 3.

Термы свободного иона	Степень	Состояния кристаллического			
	вырождения	поля			
S	1	A_{lg}			
Р	3	T_{1g}			
D	5	$T_{2g}+E_g$			
F	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$			
G	9	A_{Ig} + E_g + T_{Ig} + T_{2g}			
Н	11	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$			
Ι	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$			

Таблица 3 – Состояния кристаллического поля, возникающие из спектральных термов свободных ионов переходных металлов в октаэдрическом окружении

Каждому состоянию кристаллического поля присваивается символ из теории групп, обозначающий свойства симметрии его электронной конфигурации по аналогии с волновыми функциями электронов на отдельных $s(a_{1g}), p(t_{1u})$ и $d(t_{2g})$ и e_g) орбиталях. Таким образом, ²D терм Ti³⁺ расщепляется на состояния кристаллического поля ${}^{2}T_{2g}$ и ${}^{2}E_{g}$, когда катион входит в октаэдрическое окружение в кристаллической структуре. Этот символизм для состояний кристаллического поля аналогичен тому, который используется для 3dорбиталей, которые разделены на группы t_{2g} и e_g , когда катион находится в координации. Символ $^{2}T_{2g}$ представляет октаэдрической симметрию конфигурации основного состояния $(t_{2g})^1(e_g)^0$ и подчеркивает симметрию (символ T_2) одиночного 3*d*-электрона тройного вырождения на трех эквивалентных t_{2g} -орбиталях в центросимметричном (индекс g) октаэдрическом узле. Спиновая мультиплетность Ti^{3+} в представлении ${}^{2}T_{2g}$ обозначена верхним индексом 2 (дублет). Когда единственный 3*d*-электрон Ti³⁺ вынужден занимать одну из e_{g} -орбиталей за счет поглощения света в видимой области (например, на длине волны 493 нм), возбужденное состояние обозначается ${}^{2}E_{g}$ для обозначения симметрии двукратного вырождения (символ Е) электронной конфигурации $(t_{2g})^0 (e_g)^1$. Таким образом, переход ${}^2T_{2g} \to {}^2E_g$ отражает изменение электронной конфигурации иона Ti^{3+} от $(t_{2g})^1$ к $(e_g)^1$, при котором число неспаренных электронов не меняется.

Ион Fe²⁺, 3*d*⁶, в октаэдрическом окружении в силикатной матрице имеет конфигурацию основного состояния $(t_{2g})^4(e_g)^2$ или альтернативно $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^1$ $(e_g\uparrow)^2$. Эта конфигурация обозначается как ${}^5T_{2g}$, в которой пять из 3*d*-электронов, вращающихся, скажем, по часовой стрелке (или со спином вверх), занимают по отдельности каждую из 3*d*-орбиталей, а шестой электрон со спином против часовой стрелки (или со спином вниз) спаривается с другим в одной из

трехкратно вырожденных (симметрия T_2) t_{2g} -орбиталей в центросимметричном (g) октаэдре.



Рисунок 16 – Электронная конфигурация основного состояния и некоторых возбужденных состояний кристаллического поля иона Fe²⁺ (3*d*⁶)

в октаэдрическом окружении

В этой высокоспиновой конфигурации ион Fe²⁺ имеет четыре неспаренных электрона (т. е. это квинтетное состояние). Шестой электрон со спином вниз $t_{2g}\downarrow$ при возбуждении на одну из полузаполненных двукратно вырожденных (E) e_g орбиталей приводит к состоянию кристаллического поля ⁵E_g, представляющему собой конфигурацию $(t_{2g})^3 (e_g)^3$ или $(t_{2g}\uparrow)^3 (e_g\uparrow)^2 (e_g\downarrow)^1$ с четырьмя неспаренными электронами (рис. 16). Таким образом, переход ${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{5}E_{g}$ в ионе Fe²⁺, находящемся в октаэдрическом окружении, не приводит к изменению числа неспаренных электронов. Относительные энергии двух квинтетных состояний кристаллического поля Fe^{2+} , полученные из ^{5}D спектрального терма, при увеличении интенсивности кристаллического поля, показаны на диаграмме энергетических уровней на рис. 17. Эта качественная (не количественная) диаграмма энергетических уровней для Fe²⁺ напоминает диаграмму Ti³⁺, показанную на рис. 14. Однако существуют дополнительные триплетные и синглетные состояния кристаллического поля для Fe²⁺, полученные из некоторых термов низкой спиновой мультиплетностью, спектральных с все они соответствуют конфигурациям электронным с меньшим количеством неспаренных электронов, некоторые из которых показаны на рис. 16. В сильных кристаллических полях одно из этих состояний, ¹A_{1g}, представляющее собой сферически-симметричную низкоспиновую уникальную электронную конфигурацию $(t_{2g})^6(e_g)^0$ с отсутствием неспаренных электронов, становится состоянием. Переход высокоспиновой к основным OT низкоспиновой конфигурации сильно влияет на ионный радиус и магнитные свойства двухвалентного железа.



расщепление кристаллического поля \longrightarrow Рисунок 17 – Упрощенная диаграмма энергетических уровней для ионов $3d^6$ (например, Fe²⁺ и Co³⁺) в октаэдрическом кристаллическом поле. Из диаграммы видно, что в сильном поле уровень кристаллического поля ${}^{1}A_{1g}$, соответствующий низкоспиновой конфигурации (t_{2g})⁶, становится основным

Диаграммы Танабе-Сугано

В середине 1950-х годов Юкито Танабэ и Сатору Сугано опубликовали цикл статей, объединенных названием «О спектрах поглощения сложных ионов» [29–31]. До этого времени мало что было известно о возбужденных электронных состояниях ионов переходных металлов, не было ни математической, ни физической теории, которая бы описывала закономерную связь электронной структуры ионов переходных металлов с их оптическими и магнитными свойствами. Танабе и Сугано использовали теорию кристаллического поля и линейные комбинации интегралов Слейтера, выведенные Джулио Рака́ [32–34], которые теперь называются параметрами Рака́, для количественного объяснения спектров поглощения сложных ионов в октаэдрических комплексах. Позже во многих спектроскопических экспериментах они оценили значения двух параметров Рака́, *В* и *С*, для каждой конфигурации *d*-электронов на основе
тенденций в спектрах поглощения изоэлектронных переходных металлов первого ряда. Графики энергий, рассчитанные для электронных состояний каждой электронной конфигурации, теперь известны как диаграммы Танабе – Сугано.



Рисунок 18 – Диаграмма энергетических уровней Танабе-Сугано для ионов 3*d*⁶ в октаэдрическом кристаллическом поле

Ось *х* диаграммы Танабе-Сугано (T-C) выражается в виде параметра расщепления поля лигандов (кристаллического поля), Δ или Dq, деленного на параметр Рака́ *B*. Ось *у* выражается в энергии, *E*, также деленной на *B*. Существуют три параметра Рака́: *A*, *B* и *C*, которые описывают различные аспекты межэлектронного отталкивания: *A* — среднее полное межэлектронное отталкивание; *B* и *C* соответствуют отталкиванию отдельных *d*-электронов. Параметр *A* постоянен внутри *d*-электронной конфигурации, и в нём нет

необходимости для расчета относительных энергий, поэтому он отсутствует в исследованиях комплексных ионов Танабе и Сугано. Параметр C необходим только в определенных случаях. Параметр B в данном случае является наиболее важным из параметров Рака́.

Каждому электронному состоянию соответствует одна линия на диаграмме Т-С. Искривление некоторых линий происходит из-за взаимолействия электронных термов с одинаковой симметрией. Хотя электронные переходы «разрешены» только в том случае, если мультиплетность спинов двух уровней одинакова (т.е. электроны не меняют спин с ↑ на ↓ или наоборот при переходе с одного энергетического уровня на другой), уровни энергии для «спинзапрещенных» электронных состояний также включены в диаграммы Т-С. В диаграммы Оргеля, например, не включены уровни, между которыми переходы запрещены по спину. Каждому состоянию присваивается обозначение по молекулярной симметрии (например, A_{1g} , T_{2g} и т. д.), но нижние индексы «g» и «и» обычно опускаются, поскольку подразумевается, что все состояния являются gerade (центросимметричными). Символы термов для свободного 3dⁿ иона перечислены в порядке возрастания энергии на оси ординат диаграммы. Относительный порядок энергий определяется с помощью правил Хунда. Обозначения энергетических уровней иона переходного металла В октаэдрическом кристаллическом поле, на которые расщепляются термы свободных ионов, представлены в таблице 3.

На некоторых диаграммах Танабе-Сугано (d^4 , d^5 , d^6 и d^7) также есть вертикальная линия, проведенная при определенном значении Dq/B, что сопровождается изменением наклонов энергетических уровней. Это происходит, когда изменяется вид основного состояния: на рисунке 18 слева от этой линии основное состояние 5T_2 , а справа – 1A_1 . Обычно в стандартных диаграммах Т-С из оси ординат вычитается значение энергии основного состояния, приравнивая его к нулю.

Расчет параметров кристаллического поля для конфигурации 3d³

В работах [35,36] представлены спектры поглощения и флуоресценции некоторых силикатных стекол с ионами Cr^{3+} . На их основании показан способ расчета интенсивности кристаллического поля: Dq равна одной десятой энергетического зазора между уровнями ${}^{4}A_{2}$ и ${}^{4}T_{2}$ и может быть измерена на основании максимума полосы поглощения, hv_{1} , по формуле:

$$E(^{4}T_{2}) = 10 Dq.$$
(14)

Параметр Рака́ В может быть определен по формуле:

$$B = \frac{1}{3} (2\nu_1 - \nu_2) / (9\nu_1 - 5\nu_2), \tag{15}$$

где v_1 и v_2 — это частоты, соответствующие положениям максимумов абсорбционных переходов ${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_2$ и ${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_1$ соответственно. Расчет параметра Рака́ *С* может быть проведен на основании положения максимума полосы, соответствующей переходу ${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{2}E$, с помощью уравнения (16):

$$E(^{2}E)/B = 3.05(C/B) + 7.9 - 1.8(B/Dq).$$
(16)

В работах [37,38] предложена несколько модифицированная формула для расчетов параметров кристаллического поля ионов Cr^{3+} в фосфатных стеклах. Опять же, Dq равен одной десятой энергии перехода ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$, параметр *В* рассчитывается следующим образом:

$$B = (2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2)/(15\nu_2 - 27\nu_1).$$
(17)

где v_1 и v_2 имеют те же обозначения, что и в формуле 15.

Диаграммы Оргела

Определенное качественное сходство существует между диаграммами уровней различных 3*d*ⁿ-конфигураций, энергетических для когда рассматриваются только состояния кристаллического поля с наибольшей мультиплетностью спинов. По сути, существует только три различных типа диаграмм энергетических уровней для ИОНОВ переходных металлов, соответствующих состояниям кристаллического поля, полученным из основных спектральных термов свободных ионов S, D и F соответственно. Эти особенности, впервые обнаруженные Оргелем [39], суммированы на так называемых диаграммах Оргеля, показанных на рис. 19 и 20. Как можно заключить из рис. 14 (Ti³⁺) и рис. 16 (Fe²⁺), октаэдрические катионы с конфигурациями $3d^1$ и $3d^6$ имеют однотипные диаграммы, которые в перевернутом виде соответствуют диаграмме энергетических уровней для ионов $3d^4$ (Mn³⁺) и $3d^9$ (Cu²⁺) (см. рис. 15). Эти катионы, каждый из которых имеет основной спектральный терм D, все представлены диаграммой Оргеля, показанной на рис. 19. Точно так же октаэдрически координированные катионы с конфигурациями $3d^2$ (V³⁺) и $3d^7$ (Co²⁺) имеют аналогичные диаграммы Оргеля, которые соответствуют перевернутым диаграммам для ионов $3d^3$ (Cr³⁺) и $3d^8$ $(Ni^{2+}).$ Диаграмма Оргеля, связывающая c все катионы основными спектральными термами F, показана на рис. 20. Кривизна состояний кристаллического поля с симметрией T_{lg} , полученная из спектральных термов F и Р, является следствием правила непересечения теории групп. Таким образом,

состояния с одинаковой симметрией могут взаимодействовать друг с другом, при этом состояние с более низкой энергией стабилизируется, а состояние с более дестабилизируется мере их высокой энергией по сближения. Такое непересекающееся поведение состояний $T_{le}(F)$ и $T_{le}(P)$ является проявлением молекулярных орбитальных связывающих взаимодействий и влияет на параметр Рака́ В, который используется в качестве меры ковалентного характера связи в соединениях переходных металлов. Диаграмма Оргеля третьего типа для катионов $3d^5$ (Fe³⁺ и Mn²⁺) соответствует диаграмме Танабе-Сугано ЛЛЯ высокоспиновых состояний в октаэдрическом кристаллическом поле, в которой показаны только секстетные и квартетные спектральные термы и состояния кристаллического поля.



Рисунок 19 – Диаграмма Оргеля для ионов переходных металлов с термами г_D при увеличении интенсивности октаэдрического кристаллического поля. Правая часть относится к катионам 3*d*¹ (например, Ti³⁺) и 3*d*⁶ (например, Fe²⁺), а левая часть — к катионам 3*d*⁴ (например, Mn³⁺) и 3*d*⁹ (например, Cu²⁺) в октаэдрической координации. Обратная диаграмма также применима к катионам

в тетраэдрической, кубической и додекаэдрической координации

Следует подчеркнуть, что хотя качественные особенности на диаграммах Оргеля разделяют переходные ионы на три группы, они не идентичны ни для одной пары катионов, поскольку расщепления между состояниями кристаллического поля отдельных ионов различны. Например, несмотря на качественное сходство диаграмм энергетических уровней для ионов $3d^1$ и $3d^6$, расщепление для Ti^{3+} больше, чем для Fe^{2+} , что влияет на положение полос поглощения в соответствующих спектрах. Аналогичная ситуация наблюдается для катионов $3d^3$ и $3d^8$ (Cr^{3+} и Ni^{2+}) и катионов $3d^2$ и $3d^7$ (V^{3+} и Co^{2+}).



Рисунок 20 – Диаграмма Оргеля для ионов переходных металлов с термами ^гF и ^гP при увеличении интенсивности октаэдрического кристаллического поля. Правая часть относится к катионам 3*d*² (V³⁺) и 3*d*⁷ (например, Co²⁺), а левая часть — к катионам 3*d*³ (например, Cr³⁺) и 3*d*⁸ (например, Ni²⁺) в октаэдрической координации. Обратная диаграмма также применима к катионам в

тетраэдрических, кубических и додекаэдрических координатах

Диаграммы Оргеля на рисунках 19 и 20 показывают, что для электронных переходов между состояниями кристаллического поля с наивысшей спиновой мультиплетностью в спектрах катионов $3d^1$, $3d^4$, $3d^6$ и $3d^9$ в октаэдрическом окружении ожидается только одна полоса поглощения, тогда как три полосы должны иметь место в спектрах ионов $3d^2$, $3d^3$, $3d^7$ и $3d^8$. Таким образом, если известно, что кристаллическая структура содержит катионы в правильных октаэдрических позициях, количество и положение полос поглощения в спектре присутствия и можно использовать для определения валентности иона переходного металла в этих позициях. Однако этот метод идентификации катионов следует использовать с осторожностью. В спектрах ионов переходных металлов могут возникать множественные и смещенные полосы поглощения, расположенные в низкосимметричных искаженных координационных центрах.

Контрольные вопросы к главе 3

1. Объясните способ обозначения спектральных термом и какие состояния кристаллического поля соответствуют каждому из них.

- 2. Как заполняются *d*-орбитали на разных основных и возбужденных состояниях кристаллического поля?
- 3. Определите, какие переходы вверх и вниз будут разрешены для каждой диаграммы Танабе-Сугано.
- 4. Каков физический смысл параметров Рака́?
- 5. Рассчитайте параметр *Dq* и параметр Рака́ В для заданного спектра поглощения (или возбуждения) $3d^3$ иона.
- 6. Каково отличие диаграмм Оргеля от диаграмм Танабе-Сугано?

ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Линии в спектрах поглощения

Положение линии поглощения или испускания в спектре определяется известной формулой:

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{a},\tag{18}$$

где ΔE это величина энергетического зазора между уровнями атома, h – постоянная Планка, v – частота излучения, c – скорость света, λ – длина волны излучения. Данное уравнение выражает условие резонанса между молекулой или атомом и воздействующим излучением.

Реальная спектральная линия имеет конечную ширину и описывается контуром Лоренца. В силу существования дополнительных механизмов уширения, экспериментально наблюдаемые линии и полосы в спектрах как правило имеют гауссову форму. Зачастую спектральные приборы представляют результат в виде зависимости измеряемой величины от длины волны. В таком случае перед аппроксимацией спектральных полос любой выбранной функцией, необходимо перейти от шкалы длин волн к шкале энергий.

Важнейшей характеристикой перехода является его вероятность. Вероятность спонтанного излучения связана с коэффициентом Эйнштейна А и населенностью соответствующего уровня. Для вынужденных переходов вероятность дополнительно зависит от спектральной плотности излучения. При сравнении вероятностей спонтанных переходов с излучением света, можно использовать коэффициенты А для соответствующих переходов. Часто в литературе коэффициент Эйнштейна A обозначается k_r (константа скорости излучательных переходов), тогда величина обратная k_r называется радиационным временем жизни. Для сравнения интенсивности линий в спектрах поглощения обычно используют силу осциллятора f. Физический смысл этой величины состоит в отношении действительной вероятности перехода к вероятности перехода, предсказываемой для классического осциллятора такой же частоты. С точки зрения экспериментатора для описания эффективности поглощения света удобнее пользоваться сечением поглощения о, определяемым соотношением

$$\sigma = \frac{k}{N},\tag{19}$$

где k это показатель поглощения, а N это концентрация поглощающих частиц в единице объема. Стоит отметить, что величины k_r , σ и f связаны друг с другом. Для характеризации эффективности испускания света средой

необходимо также принимать во внимание константу скорости безызлучательных переходов $k_{\rm r}$.

Правила отбора и интенсивности полос поглощения

С помощью схемы энергетических уровней можно определить положение и количество полос в спектрах поглощения переходных металлов. В то же время интенсивности полос зависят от вероятности электронных переходов, определяемых правилами отбора.

Одним из важных правил отбора является правило Лапорта. Наиболее эффективные переходы в спектрах поглощения обусловлены электрическими дипольными переходами, которые запрещены для переходов между состояниями с одинаковой четностью. Для того чтобы электронный переход происходил с большой вероятностью, необходимо чтобы одно из состояний было четным (g), а второе нечетным (u). Правило Лапорта накладывает ограничение $\Delta l = \pm 1$ на изменение орбитального квантового числа. Поскольку s и d орбитали являются центросимметричными, соответствующие электронные состояния будут четными (g). В то же время электронные состояния p и f орбиталей являются нечетными (u). Таким образом, правило Лапорта накладывает запрет на переход между различными электронным состояниями внутри d-оболочки.

Запрет по четности частично снимается в результате нескольких причин. Во-первых, за счет несимметричного окружения иона переходного металла, вовторых, за счет частичного смешения d и p орбиталей с различной четностью, втретьих, за счет взаимодействия электронных состояний 3d орбитали с нечетными колебательными модами. Если окружение иона переходного металла не имеет центра симметрии, например, ион находится в тетраэдрическом окружении, может происходить смешение *d* и *p* орбиталей. В таком случае переходы внутри *d*-оболочки могут происходить с участием *p*-оболочки, участвующей в формировании ковалентных связей с окружением, и в спектрах проявляться соответствующие поглощения будут полосы, переходам, запрещенным правилом Лапорта. Интенсивность таких полос пропорциональна степени смешения *d* и *p* орбиталей, а также коррелирует со степенью ковалентности связи переходного металла и лигандов. В то же время, при помещении иона переходного металла в октаэдрическое окружение, имеющее центр симметрии, такого смешения не происходит и соответствующие переходы могут быть в ~100 раз слабее.

43



Рисунок 21 – Схема уровней энергии, демонстрирующая электронноколебательные переходы между различными колебательным подуровнями основного и возбужденного состояний. Переходы, обозначенные штриховыми линиями, соответствуют более высокой температуре образца и показывают влияние температуры на ширину полосы поглощения в спектре

Другим механизмом, частично снимающим запрет по правилу Лапорта даже в центросимметричном окружении, является взаимодействие колебательной и электронной волновых функций с противоположной четностью. В таком случае электронные переходы между основным и возбужденным состояниями включают в себя переходы между колебательными подуровням электронных состояний. На рисунке 21 представлена схема электронных состояний с колебательной структурой для системы: ион переходного металла – лиганд. В наиболее простом случае электронный переход происходит с низшего колебательного подуровня колебательных основного состояния на ряд подуровней возбужденного состояния. В соответствии с принципом Франка-Кондона, электронный переход между двумя уровнями энергии происходит за короткое время, недостаточное для того, чтобы ядра изменили свое положение. Таким образом в момент электронного перехода возбужденное состояние системы обладает таким же взаимным расположением ядер, как и основное состояние. Вместе с тем релаксация до нижнего колебательного состояния возбужденного электронного уровня происходит за время порядка 10⁻¹² с, достаточное для того, чтобы колебания приводили к периодическому изменению координат иона переходного металла и его окружения. В этом случае переходы между электронными состояниями *d*-оболочки могут происходит за счет комбинирования колебательных подуровней с противоположной четностью. Пример колебаний

различной четности для октаэдрического окружения показан на рисунке 22. Поскольку увеличение температуры приводит к увеличению колебательной энергии системы, часто наблюдается увеличение интенсивности переходов, связанных с участием электронно-колебательных состояний. Увеличение температуры также приводит к уширению полос в спектре поглощения.



Рисунок 22 – Колебательные моды октаэдрического окружения иона переходного металла. Моды τ_{1u} и τ_{2u} участвуют в снятии запрета по правилу Лапорта на переходы в четной (g) *d*-оболочке

Правило отбора по спину системы запрещает переходы, при которых меняется мультиплетность электронных состояний M = 2s + 1, где *s* это полный спин системы. Данное правило отбора предполагает, что при электронном переходе не меняется количество неспаренных электронов в *d*-оболочке. Переходы, разрешенные по спину, проявляются в виде более интенсивных полос в спектрах поглощения. В качестве примера можно привести спин-разрешенный переход иона Ti^{3+} с конфигурацией $3d^1$ в октаэдрическом окружении, в котором единственный *d*-электрон занимает одну из *t*_{2g} орбиталей основного состояния. Переход ${}^{2}T_{2g} \rightarrow {}^{2}E_{g}$, соответствующий полосе в области 493 нм, является результатом изменения электронной конфигурации ионов Ti^{3+} с $(t_{2g})^{l}$ на $(e_{g})^{l}$ и при этом является спин-разрешенным, потому что количество неспаренных электронов не меняется. Схожий разрешенный переход ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ для иона Fe²⁺ в октаэдрическом окружении наблюдается в области 1000 нм. Для некоторых ионов переходных металлов, например, для Fe³⁺ и Mn²⁺, координированных с кислородными лигандами, возможны только переходы, запрещенные по спину. Пять неспаренных электронов в октаэдрическом окружении формируют основное

состояние ${}^{6}A_{1g}$, в то время как все вышележащие возбужденные состояния будут иметь меньшее количество неспаренных электронов. Запрет переходов по спину приводит к тому, что вероятность электронных переходов мала по сравнению с переходами ионов Ti³⁺ и Fe²⁺. Для примера рассмотрим спектр ионов Fe³⁺ в оксидных соединениях, представленный на рисунке 23. В спектре Fe³⁺ содержится две слабые полосы в районе 9500 см⁻¹ и 14500 см⁻¹, соответствующие переходам с основного состояния ${}^{6}A_{1g}$ на возбужденные состояния ${}^{4}T_{1g}(G)$ и ${}^{4}T_{2g}(G)$, а также суммарный пик переходов ${}^{6}A_{1g} \rightarrow {}^{4}E_{g}$, ${}^{4}A_{1g}(G)$ в районе 22000 см⁻¹. Интенсивность этих переходов в общем случае на один-два порядка ниже, чем интенсивность переходов в ионе Fe²⁺, которые разрешены по спину. Переходы, запрещенные по спину, наблюдаются и в других ионах с двумя или более 3*d* электронами, за исключением Cu²⁺ с конфигурацией 3*d*⁹.



Рисунок 23 – схема уровней ионов Fe³⁺ и соответствующий спектр поглощения

Интенсивности переходов, запрещенных по спину, в особенности для соединений типа гематита (Fe₂O₃), могут быть усилены за счет взаимодействия магнитных моментов электронов у близкорасположенных ионов Fe³⁺. Правила отбора для пары Fe³⁺–Fe³⁺ отличаются от правил отбора для изолированного иона Fe³⁺. Кроме этого, могут наблюдаться переходы, обусловленные одновременным возбуждением пары Fe³⁺–Fe³⁺. Например, в спектре на рисунке 23 присутствует полоса с максимумом на 18690 см⁻¹, обусловленная двойным переходом ${}^{6}A_{1} + {}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1} + {}^{4}T_{1}$ пары Fe³⁺–Fe³⁺, расположенной в близколежащих октаэдрах корундовой структуры.

Таким образом, электронные переходы внутри *d*-оболочки в октаэдрическом окружении проявляются в виде слабых полос в спектрах поглощения. Увеличение интенсивности полос поглощения происходит в тех случаях, когда ион переходного металла расположен в нецентросимметричном окружении. Так, в тетраэдрическом окружении интенсивности переходов обычно в ~100 раз больше, чем в октаэдрическом окружении. Также можно ожидать что переходы, запрещенные по спину, примерно в 100 раз слабее, чем разрешенные по спину в центросимметричном окружении, но могут быть усилены взаимодействием с ближайшими ионами. Переходы, запрещенные по спину, усиливаются в случае нецентросимметричного окружения. В таблице 4 приведено сравнение интенсивностей переходов различной природы.

в различных минералах								
Тип электронного перехода	Молярный десятичный коэффициент поглощения, ε (М ⁻¹ см ⁻¹)	Пример минерала и иона-активатора						
Запрещенный по спину, запрещенный по правилу Лапорта в центросимметричном окружении	10 ⁻³ – 1	Fe ³⁺ в гранате						
Запрещенный по спину, запрещенный по правилу Лапорта в нецентросимметричном окружении	$10^{-1} - 10$	Fe ³⁺ в полевом шпате						
Запрещенный по спину, запрещенный по правилу Лапорта, усиленный парным взаимодействием	1 – 10	Fe ³⁺ в корунде или гематите						
Разрешенный по спину, запрещенный по правилу Лапорта в центросимметричном окружении	10 - 50	Mn ³⁺ в андалузите						
Разрешенный по спину, запрещенный по правилу Лапорта в нецентросимметричном окружении	10 - 100	Fe ²⁺ в пироксене						

Таблица 4 – Интенсивность полос поглощения переходных металлов в различных минералах

Ширина полос в спектрах поглощения

Полосы поглощения, соответствующие *d-d* переходам в переходным металлах, достаточно широки и могут быть аппроксимированы гауссовым распределением с полушириной от <100 см⁻¹ до 1000-2000 см⁻¹. Существует несколько причин, приводящих к уширению полос поглощения переходных металлов. Поскольку ион переходного металла и атомы лигандов совершают колебания относительно состояния равновесия, при наличии зависимости зазора между основным и возбужденным уровнем от длины связи ион-лиганд наблюдается уширение полос в спектре поглощения. Вместе с тем не все электронные переходы чувствительны к колебаниям ион-лиганд. Например, для иона Fe³⁺ наблюдается сильная зависимость энергии перехода ${}^6\!A_{1g} \rightarrow {}^4\!T_{1g}, {}^4\!T_{2g}$ от колебания ион-лиганд и слабая зависимость перехода ${}^{6}A_{1g} \rightarrow {}^{4}E_{g}$, ${}^{4}A_{1g}$. В результате в спектре поглощения наблюдается две широкие полосы в длинноволновой области и один или два острых пика в коротковолновой (Рисунок 23). Часто уширение полос наблюдается для электронных переходов между состояниями, расщепляющимися из одного терма, при взаимодействии примесного иона с кристаллическим полем. Например, состояния ${}^{5}T_{2g}$ и ${}^{5}E_{g}$ получаются при расщеплении основного терма ${}^{5}D$ иона Fe^{2+} . Полоса, соответствующая переходу между этими состояниями, имеет полуширину ~3000 см⁻¹. Другим важным механизмом уширения является неоднородное уширение, наблюдаюшееся из-за наличия нескольких кристаллических окружений примесного иона в материале. Стоит отметить, что положение энергетических уровней чувствительно не только к изменению непосредственно координированных с примесным ионом атомов, но и к ближайшему окружению во второй координационной сфере. Температура воздействует на ширину наблюдающихся полос с помощью двух механизмов. Во-первых, расщепление между уровнями, вызванное воздействием кристаллического поля, чувствительно к расстоянию примесный ион-лиганд и изменяется при тепловом расширении материала. Во-вторых, увеличение температуры образца приводит к заселению более высоких колебательных подуровней основного состояния, что в свою очередь приводит к появлению новых переходов и уширению полос в спектре. Наличие колебательных подуровней также может приводить к появлению асимметрии в полосах поглощения и их отклонению от гауссовой формы. Определенный вклад искажение формы полос спектре В В вносит ангармоничность потенциальных кривых, которая приводит к тому, что полоса больше уширяется в сторону низких частот.

Контрольные вопросы к главе 4

- 1. Какую форму имеет спектральная линия?
- 2. Какова самая важная характеристика перехода? Каков ее физический смысл?
- 3. Опишите правила отбора.
- 4. Какие механизмы частично снимают запрет по правилу Лапорта?
- 5. Что вызывает уширение полос в спектрах поглощения *d*-элементов?

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ХРОМА

Впервые лазерная генерация была получена на кристалле рубина в 1960 г.: Т. Мейман показал прототип, который он сконструировал в своей исследовательской лаборатории Хьюза, в Малибу, США [40].

Рубин представляет собой кристалл корунда Al_2O_3 , в котором часть ионов алюминия заменена ионами хрома. Если говорить о лазерных кристаллах, то, как правило, легирование хромом составляет 0,05 мас.%, что примерно соответствует концентрации ионов 1,6·10¹⁹ см⁻³. При этом корунд, обычно бесцветный и прозрачный, приобретает розовый цвет. Атомы хрома, внедренные в кристаллическую решетку, отдают во внешнюю среду свои три наиболее слабо связанных электрона, в результате чего становятся ионами с зарядом 3+. Они отвечают за генерацию лазерного излучения.

Работа рубинового лазера основана на трехуровневой схеме. При комнатной температуре заселен только нижний уровень ${}^{4}A_{2}$, остальные практически незаняты. В первой и последующих моделях лазера накачка осуществлялась за счет широкополосного излучения ксеноновой импульсной лампы с уровня ${}^{4}A_{2}$ на уровни ${}^{4}T_{1}$ и ${}^{4}T_{2}$. Эти переходы являются разрешенными по спину (мультиплетность у уровней одинаковая) и осуществляются между разными электронными конфигурациями. Свет поглощается в основном в фиолетовой (~ 410 нм) и зеленой (~ 560 нм) областях. Безызлучательные переходы между уровнями ${}^{4}T_{1}$, ${}^{4}T_{2}$ и ${}^{2}E$ наиболее вероятны по сравнению с прямыми переходами в основное состояние. Время жизни на уровнях ${}^{4}T_{1}$ и ${}^{4}T_{2}$ очень мало, порядка 5×10⁻⁸ секунд, поэтому атомы хрома при попадании на эти уровни быстро безызлучательно переходят на подуровни ${}^{2}A$ и *E* уровня ${}^{2}E$, являющиеся рабочими уровнями рубинового лазера, с которых происходит лазерная генерация (рисунок 24).



Рисунок 24 – Диаграмма энергетических уровней ионов Cr³⁺ в корунде [40]

Переход ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ запрещен по спину в дипольном приближении, поскольку орбитали этих уровней имеют одинаковую конфигурацию. Следовательно, уровень ${}^{2}E$ является метастабильным, его время жизни равно 3 мс. Благодаря такому длительному времени жизни можно запасать значительное количество энергии, намного большее, чем на верхнем лазерном уровне ${}^{4}F_{3/2}$ в ионе Nd³⁺ в YAG:Nd³⁺ лазерах, время жизни которых составляет около 0,25 мс.

Любой из подуровней ²A или *E* может быть верхним уровнем для соответствующего лазерного перехода. Но из-за быстрой взаимной релаксации (10⁻⁸ с) для этих уровней устанавливается тепловое равновесие, в таких условиях населенность уровня ²A значительно меньше уровня *E*. Из-за этого лазерная генерация происходит, как правило, из состояния *E* в основное состояние ⁴A₂, этот переход обычно обозначают R_1 . Длина волны, соответствующая переходу с уровня *E*, составляет 694,3 нм. Однако могут быть созданы условия для получения лазерной генерации на переходе ²A \rightarrow ⁴A₂ с длиной волны 692,9 нм. Такой переход обычно обозначают R_2 .

На рисунке 25 показан спектр поглощения кристаллов рубина, на котором видны две полосы поглощения, характерные для ионов Cr³⁺ [41].



Рисунок 25 – Спектр поглощения рубина при параллельном и

перпендикулярном падении света относительно оптической оси кристалла [41]

Одним из первых материалов, в котором было обнаружено, что ионы Cr^{3+} способны генерировать лазерное излучение, был александрит – хризоберилл, легированный хромом (BeAl₂O₄:Cr³⁺) [42]. Основным преимуществом александрита является его способность генерировать вынужденное излучение не только на *R*-линии (переход ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$), но и в вибронной боковой полосе, где схема генерации состоит из четырех уровней и является перестраиваемой: длина волны генерации варьируется в диапазоне 700-800 нм. Кроме того, сечение излучения *R*-линии александрита на порядок больше, чем у кристалла рубина, что применимо

в неустойчивых резонаторах, позволяющих высвобождать накопленную энергию за один проход. Спектральные свойства александрита аналогичны кристаллам рубина: две широкие полосы поглощения, соответствующие переходам в ионах Cr^{3+} из основного состояния в состояния ${}^{4}T_{1}$ и ${}^{4}T_{2}$, и хорошо различимая *R*-линия на спектре люминесценции.

Кристаллы форстерита, легированные ионами Cr⁴⁺, стали объектом интереса из-за потенциала генерации излучения в ближней инфракрасной области [43]. Поскольку поглощение ионов двухвалентного хрома оказывает негативное влияние на способность Cr⁴⁺ генерировать излучение, имеет смысл введение ионов Li⁺ в кристалл: это увеличивает парциальное давление кислорода в ростовой атмосфере, тем самым улучшая условия для появления Cr⁴⁺. Оба кристалла (с литием и без) имеют три пика поглощения: при 568 нм, 660 нм и 740 Есть также малоинтенсивные полосы около 964 нм и 1042 нм, HM. приписываемые переходам переноса заряда между Cr³⁺ и Cr⁴⁺. Несколько слабых пиков поглощения при 568, 660, 740, 1042 и 1082 соответствуют переходам Cr⁴⁺ в тетраэдрических позициях Si. Характерный переход $Cr^{3+4}A_2 \rightarrow {}^4T_1$ виден в районе 480 нм, в то время как другая типичная полоса Cr^{3+} , соответствующая ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$, не видна из-за высокой интенсивности переходов Cr⁴⁺. Добавление Li⁺ вызывает уменьшение базовой линии при 800 и 1800 нм, где лежат полосы поглощения Cr²⁺. Таким образом, по спектральным данным можно судить о валентности ионов переходных металлов, а также о координации структурных единиц материала.

Однако, как описано выше, часто полосы поглощения ионов соседних валентностей перекрывают друг друга, а также перекрываются поглощением матрицы материала (особенно в УФ и ближней УФ области спектра) из-за чего бывает невозможно провести расчет параметров кристаллического поля по поглощения. Вместо них часто используются спектрам спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения люминесценции ионов. Минус этого способа состоит в том, что не все переходные ионы обладают люминесценцией. стеклокерамике кордиерита $(Mg_2Al_4Si_5O_{18})$ Например, В состава [44]. легированной хромом, высокий уровень рассеяния матрицы не позволяет определить точное положение полос поглощения ионов хрома, но можно использовать спектры люминесценции в диапазоне 600-850 нм и спектры возбуждения ионов Cr³⁺. В таблице 5 приведены полученные значения параметров кристаллического поля.

Значения параметра кристаллического поля *Dq* указывают на сильное кристаллическое поле в случае возбуждения люминесценции на 695, 709 и 718 нм и слабое кристаллическое поле для люминесценции на 755 и 800 нм. Найденное

52

значение для возбуждения 691 нм позволяет предположить, что его локализация на диаграмме T-C находится в области пересечения уровней ²E и ⁴T₂. Однако полоса излучения при 691 нм достаточно интенсивная, что характерно для перехода между состояниями с одинаковой электронной конфигурацией. Именно по этой причине эта полоса была идентифицирована как переход ²E \rightarrow ⁴A₂. Так как изменение длины волны возбуждения провоцирует изменение параметра Dq/B, можно предположить, что внутри образца есть ионы хрома, которые находятся в разных структурных областях, и они возбуждаются по-разному в зависимости от частоты падающего света.

Таблица 5 – Положение максимумом полос поглощения (см⁻¹), параметры Рака́ (см⁻¹) и Dq/B для кордиеритной стеклокерамики с ионами хрома, рассчитанные на основании спектров фотовозбуждения для разных длин волн люминесценции [44] Возбуждение Энергия Энергия Dq, см⁻¹ B, см⁻¹ C, см⁻¹ Dq/B β_1

возоуждение	энергия	энергия	Dq, CM	<i>D</i> , СМ	С, СМ	Dq/D	p_1
(нм)	${}^{4}T_{1}$, cm $^{-1}$	${}^{4}T_{2}, \mathrm{cm}^{-1}$					
691	25063	17452	1745	786	2917	2,22	1,14
695	24752	17730	1773	700	3067	2,53	1,10
709	24510	17637	1764	681	_	2,59	
718	24570	17668	1767	685	_	2,58	
755	24876	17422	1742	764	_	2,28	
800	25126	17241	1724	832	-	2,07	

Недавно был введен новый параметр [45,46] для описания степени ковалентности связи d^3 иона переходного металла с окружающими лигандами в кристаллическом поле. Параметр β_1 рассчитывается по следующему уравнению:

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{c}{c_0}\right)^2},\tag{20}$$

где индекс «0» относится к значениям параметров Рака́ для свободного иона, что связывает энергию перехода ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ с параметрами Рака́ В и С. Для свободного иона Cr^{3+} равны $B_0 = 918 \text{ см}^{-1}$ и $C_0 = 3850 \text{ см}^{-1}$. Преимущество этого нового параметра по сравнению с хорошо известным отношением между B и B_0 (B/B_0) заключается в том, что β_1 одновременно учитывает и *B*, и *C*, и может дать лучшее описание нефелауксетического эффекта. который оценивает уменьшение Рака́. металл-лиганд. Величина $\beta_l \approx l$ параметров связанных со связью приблизительно разграничивает связь между ионным (как это наблюдается во фторидах, где $\beta_l < l$) и ковалентным характером (как видно в оксидах, когда $\beta_l > l$) [44]. Значения (выше 1), полученные для возбуждения люминесценции при 691 и 695 нм, соответствующие эмиссии Al₂O₃:Cr³⁺, согласуются с теорией и свидетельствуют о ковалентном характере связи Cr – О в этой фазе.

В зависимости от окружения ионы хрома могут находиться в разных валентных состояниях, демонстрируя различие в спектральных свойствах. Стеклокристаллические материалы, активированные ионами Cr^{4+} . имеют широкую полосу люминесценции в ближней ИК-области спектра [47], что качестве активной позволяет использовать их В среды для создания перестраиваемых лазеров в диапазоне длин волн 1,1-1,3 мкм. Лиапазон перестройки перекрывает второе окно прозрачности ВОЛС (1,3 мкм) и поэтому представляет большой практический интерес. Аморфные материалы, активированные ионами Cr³⁺, имеют интенсивную люминесценцию в красной области спектра [48,49].

Если говорить о спектрах поглощения ионов хрома различной валентности, то в работе [50] представлены спектры стеклокерамики состава LiGaSiO₄, активированной хромом, которые показаны на рисунке 26. После проведения кристаллизации исходного стекла на спектре появились полосы поглощения между 570 и 750 нм и около 1200 нм. Источником первой полосы является вибронный переход ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}$; второй – вибронный переход ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}$, то есть запрещенный по симметрии. В связи с тем, что полосы Cr^{6+} и Cr^{3+} уменьшились в интенсивности, автор статьи сделал вывод, что ионы Cr^{4+} образовались в результате взаимодействия трехвалентных и шестивалентных ионов хрома.



Рисунок 26 – Спектры поглощения Cr:LiGaSiO₄ до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) термообработки [50]

Еще один пример сосуществования в одном материале ионов хрома сразу нескольких валентностей представлен в работе [51]. В качестве реактива, который управляет равновесием окислительно-восстановительных процессов в расплаве стекла был использован оксид сурьмы. При наличия большого

количества оксида сурьмы в составе стекла ионы хрома оставались в состоянии 3+ и на спектрах поглощения демонстрировали три полосы поглощения с максимумами в области 255, 420 и 600 нм (рис. 27 сверху), которые принадлежат ионам трехвалентного хрома в низкосимметричном кристаллическом поле. При небольшом содержании оксида сурьмы или же без него в составе стекла ионы хрома окислялись до состояния 6+ и в спектрах поглощения появлялась еще одна полоса поглощения с максимумом вблизи 355 нм (рис. 27 снизу). После термообработки стекла и превращения его в стеклокерамику произошел сдвиг полос поглощения, связанных с ионами Cr^{3+} , что свидетельствовало об изменении симметрии их окружения. Полоса поглощения ионов Cr^{6+} не изменилась и продолжала доминировать в спектре.



Рисунок 27 – Спектры поглощения стекол и стеклокерамики, легированных ионами хрома, с большим (сверху) содержанием Sb₂O₃ и без Sb₂O₃ (снизу)

В работе Василевской [52] показана люминесценция ионов Cr³⁺ В нанокристаллах Li₂Ge₇O₁₅, образующихся при отжиге литий-германатных стекол в течение различного времени (рисунок 28). Исходное стекло имеет широкую полосу люминесценции, соответствующую переходу ${}^{4}T_{2} \rightarrow {}^{4}A_{2}$ Cr³⁺ в слабом кристаллическом поле. Чем больше время отжига, тем ярче проявляется люминесценция в области 685-700 нм, которая соответствует переходу ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ Cr³⁺ в сильном кристаллическом поле. Появление этой полосы и рост ее интенсивности свидетельствует повышении кристалличности 0 степени окружения ионов хрома с увеличением времени отжига. Однако даже для 17часового отжига широкая полоса люминесценции не исчезает, поэтому автор сделал вывод, что помимо нанокристаллов Li₂Ge₇O₁₅ в стеклокерамике все еще присутствуют остатки стеклообразной фазы.



Рисунок 28 – Спектры люминесценции ионов Cr³⁺ в стеклокерамике состава Li₂O-11,5GeO₂ при различном времени отжига [52]

Контрольные вопросы к главе 5

- 1. Какие диаграммы Танабе-Сугано описывают поведение ионов Cr³⁺, Cr⁴⁺ и Cr⁶⁺? В каких областях лежат спектры поглощения этих ионов?
- 2. Чем отличаются спектры поглощения и фотолюминесценции ионов Cr³⁺ в стеклах и кристаллах? Переходы между какими уровнями соответствуют этим спектрам?
- 3. Как сила кристаллического поля влияет на положение абсорбционных и фотолюминесцентных полос ионов Cr³⁺?
- 4. Как режим синтеза стеклокерамики влияет на силу кристаллического поля окружения ионов Cr³⁺?

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ МАРГАНЦА

Марганец имеет несколько степеней окисления: +2, +3, +4, +5, +7, наиболее стабильными состояниями являются +2 и +7. Согласно литературе состояния +2 и +4 [53] обладают люминесцентными свойствами, а в некоторых работах утверждается наличие люминесценции в состояниях +3 [53] и +5 [54] в кристаллических средах.

Наличие люминесценции Mn²⁺ показано как в кристаллических, так и в стеклообразных матрицах. Особенностью этого состояния является наличие зеленого (максимум при 520-550 нм) и красного (максимум при 610-700 нм) свечения, о причинах появления которых в свое время разгорелись жаркие споры. Первоначально в 1942 г. [55] было высказано предположение, что зеленая люминесценция Mn²⁺ обусловлена нахождением иона в тетраэдрическом окружении, а красная — в октаэдрическом. В 1970-х годах [56–58] было опубликовано несколько опровержений этого предположения. Было показано, что на положение максимума люминесценции двухвалентного марганца сильнее марганца влияет концентрация самого (c увеличением концентрации люминесценция смещается в красную область) и сила кристаллического поля лигандов, чем все остальное. Двухвалентный марганец имеет электронную структуру $3d^5$, что легко подтверждается диаграммой Танабе-Сугано (рис. 29).







Рисунок 29 – Сокращенные диаграммы Танабе-Сугано для Mn²⁺ (a), Mn³⁺ (б), Mn⁴⁺ (в), Mn⁵⁺ (г) в октаэдрическом кристаллическом поле [30]. Черные стрелки вверх указывают на однофотонное поглощение, цветные стрелки вниз указывают на фотолюминесценцию

Ионы двухвалентного марганца имеют довольно ярко выраженную структуру спектра возбуждения: в низкоэнергетической области доминирует полоса на 410-420 HM полосами-спутниками, интенсивная с двумя ${}^{4}E_{g}$ ${}^{6}\!A_{1g}$ соответствующими переходам \rightarrow $({}^{4}A_{1g}),$ ${}^{4}T_{2g}$, ${}^{4}T_{1g}({}^{4}G);$ В высокоэнергетической области расположены три полосы, относящиеся К переходам ${}^{6}\!A_{1g} \rightarrow {}^{4}\!T_{2g}, {}^{4}\!E_{g}, {}^{4}\!T_{1g} ({}^{4}\!D)$ (рис. 30).

Многие авторы [59,60] отмечают, что в стеклообразных средах можно получить только ионы двухвалентного и трёхвалентного марганца. При этом положение максимума люминесценции Mn^{2+} определяется силой кристаллического поля лигандов, окружающих ион металла. Для различных стеклообразных матриц сила поля может быть ранжирована следующим образом $P_2O_5 < SiO_2 < B_2O_3 < GeO_2$ [61]. С увеличением силы кристаллического поля полосы возбуждения и люминесценции иона смещаются в длинноволновую область. Основной уровень для излучательных переходов в конфигурации $3d^5 - {}^4T_{1g}$ (4G).



Рисунок 30 – Спектры возбуждения (черный) и фотолюминесценции (красный) боратного стекла с Mn²⁺. Известные переходы и соответствующие им полосы указаны на спектре фотовозбуждения

Трехвалентный марганец имеет электронную структуру d^4 и характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области 400-550 нм, соответствующей переходу ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ (рис. 26б) и придающей материалу характерную фиолетовую окраску (рис. 31) [62]. Поиски люминесценции Mn³⁺ для аморфных систем при комнатной температуре не увенчались успехом из-за наличия большого расщепления уровня 5E_g на подуровни ${}^5A_{1g}$ и ${}^5B_{1g}$ из-за эффекта Яна – Теллера [63], часто наблюдаемого в ионах этой электронной конфигурации (как, например, в ионах Cr²⁺). В результате такого расщепления энергетический зазор между уровнями ${}^3T_{1g}({}^3H)$ и ${}^5A_{1g}({}^5D)$ становится слишком малым и вероятность излучательного перехода уменьшается.

Присутствие ионов Mn³⁺ отрицательно влияет на интенсивность люминесценции ионов Mn²⁺ и Mn⁴⁺. Поэтому в первом случае при синтезе материала необходимо придерживаться скорее восстановительных условий, а во втором - скорее окислительных.

Ионы четырехвалентного марганца наиболее перспективны для создания люминесцентных и лазерных сред благодаря удачно расположенным уровням структуры $3d^3$ (рис. 29в), позволяющим получать люминесценцию с малой полушириной, большим временем жизни и возможностью создания инверсии населенностей по аналогии с трехвалентным хромом. Люминесценция Mn^{4+} приходится на область 670-720 нм и соответствует к переходу ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2$, если ион входит в октаэдрическое окружение с большими значениями силы кристаллического поля. Это так называемые *R*-линии, соответствующие лазерной генерации ионов трехвалентного хрома в кристалле рубина. До недавнего времени ионы четырехвалентного марганца были получены только в чисто

кристаллических средах и нашли широкое применение в качестве красных люминофоров [64–66]. Две широкие полосы возбуждения Mn^{4+} в синей и зеленой плоскости, соответствующие переходам ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ и ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$, позволяют преобразовать излучение как зеленого, так и синего светодиода в красный свет.

Именно для ионов $3d^3$ в некоторых работах был введен термин «промежуточное кристаллическое поле», соответствующий значениям Δ/B , при которых уровни ${}^{4}T_{2g}(F)$ и ${}^{2}E_{g}(G)$ вырождены. Это относится главным образом к с локальными неоднородностями материалам кристаллического поля И химического состава, например, к стеклам и стеклокерамике. Из-за наличия большого неэквивалентных внутри материала количества позиций люминесцентных ионов оказывается, что для части ионов уровень ${}^{4}T_{2s}(F)$ выше уровня ${}^{2}E_{g}(G)$, а для другой части - наоборот. Аналогичные рассуждения можно применить для ионов d^2 в октаэдрическом и тетраэдрическом (диаграмма d^8) окружении (рис. 29 в и г).

Однако получить ионы Mn⁴⁺ в аморфном или стеклокерамическом материале не удавалось до работ [67,68], в которых люминофоры изготавливались путем объемной кристаллизации из исходного щелочно-германатного стекла. Успех этой работы состоял в том, что ионные радиусы четырехвалентного марганца и германия совпадают, поэтому Mn⁴⁺ может быть включен в сетку аморфного материала вместо германия без изменения валентного состояния. Авторы статей также установили, что при легировании щелочногерманатных стекол ионами марганца, в исходном стекле они находятся преимущественно в трехвалентном состоянии. Однако в процессе гомогенной кристаллизации ионы марганца четырехвалентное состояние, приобретает переходят В И материал люминесцентные свойства. В спектре поглощения исходного стекла отчетливо видно наличие широкой полосы поглощения Mn³⁺ с максимумом в области 500 нм. После изотермической обработки стекла спектр поглощения изменяет форму, и полоса смещается в коротковолновую область на 460 нм. При этом интенсивность поглощения на уровне 350 нм увеличивается (рис. 31а). А при облучении стекла УФ-светом проявляется красное свечение с максимумом при 660-670 нм. Спектр возбуждения люминесценции содержит характерные полосы для иона 3d³ в октаэдрическом окружении с большой силой кристаллического поля (рис. 31б). Квантовый выход люминесценции при этом составляет 37 % при времени жизни порядка 1,3 мс.



Рисунок 31 – (а) спектры поглощения исходного и термообработанного щелочногерманатного стекла с ионами марганца разной валентности; б – спектр возбуждения и люминесценции щелочногерманатной стеклокерамики с ионами Mn⁴⁺

Несколько работ [54,69] также подтверждают наличие люминесценции в пятивалентном марганце. Ввиду сходства электронной структуры С четырехвалентным хромом (структура $3d^2$) ожидается, что люминесценция Mn^{5+} будет расположена в ближнем ИК-диапазоне и иметь достаточно большую ширину при комнатной температуре. Однако легирование пятивалентным марганцем структур апатита и сподионита привело к появлению интенсивной узкой люминесценции с максимумом в области 1100-1200 нм. Авторы предположили, что ионы марганца находятся в тетрагональном окружении и что люминесценция соответствует переходу ${}^{1}E \rightarrow {}^{3}A_{2}$ в условиях сильного кристаллического поля (диаграмма Танабэ-Сугано 3d⁸). Если аналогичный ион находится в октаэдрическом окружении, его полосы возбуждения (поглощения), вероятно, соответствуют переходам ${}^{3}T_{1g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}(F)$ or ${}^{3}T_{2g}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(P)$ [70], а в случае сильного кристаллического поля люминесценция будет описываться переходом ${}^{1}T_{2g}(D) \rightarrow {}^{3}T_{1g}(F)$ (рис. 29г).

Контрольные вопросы к главе б

- 1. Какие диаграммы Танабе-Сугано описывают поведение ионов Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ и Mn⁵⁺? В каких областях лежат спектры поглощения этих ионов?
- 2. Ионы марганца какой валентности обладают люминесценцией только в сильном кристаллическом поле? Только в слабом кристаллическом поле?
- 3. Переходы между какими уровнями соответствуют спектрам возбуждения ионов Mn²⁺ и Mn⁴⁺?
- 4. Как сила кристаллического поля влияет на положение абсорбционных и люминесцентных полос ионов Mn²⁺ и Mn⁴⁺?

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Материалы для управления световым потоком можно разделить на две функциональности: (1)категории в зависимости OT ИХ материалы, контролирующие интенсивность излучения, (2) материалы, контролирующие поляризацию излучения. Часто материал может подпадать под обе категории в зависимости от того, как он используется в конкретной оптической схеме. Для модуляции добротности в лазерных системах обычно используются два типа активной материалов: материалы для модуляции добротности за счет магнитооптического эффекта [71] и материалы для пассивной модуляции добротности. Ниже мы поговорим про материалы первого типа.

Эффект Фарадея — это вращение плоскости поляризации светового луча, проходящего через прозрачную среду в магнитном поле. Растущий интерес к магнитооптическим материалам (кристаллам, стеклам, пленкам) обусловлен перспективностью их использования в современных высокотехнологичных устройствах, таких как датчики тока, оптические изоляторы, зеркала. Современные магнитооптические материалы [72–74] характеризуются высокими постоянной Верде, что позволяет создавать значениями на ИХ основе малогабаритные устройства. Особого внимания заслуживают магнитооптические стекла и стеклокерамики. По сравнению с кристаллами они имеют следующие преимущества: дешевизна, возможность тянуть волокно, прессовать, изгибать, получать оптические элементы нестандартных размеров. Кроме того, они могут ближнем быть прозрачными В видимом И инфракрасном диапазоне. Существующие на данный момент магнитооптические стекла имеют высокую стоимость исходных компонентов, так как в их состав входит большая концентрация оксидов редкоземельных ионов (тербия и церия) [75-77].

Материалы, легированные ионами железа, часто проявляют магнитные свойства [78–80], а при наличии области прозрачности – магнитооптические свойства в этой области [81]. Таким образом, разработка магнитного и магнитооптического материала на основе переходных элементов, например железа, является весьма актуальной и продолжается до сих пор.

Когда вещество помещается в магнитное поле, известны два эффекта: вещество будет либо выталкиваться, либо втягиваться в поле. В первом случае говорят, что вещество диамагнитно. Диамагнитный эффект является следствием правила Ленца: при приложении внешнего магнитного поля проявляется индуцированный этим полем магнитный момент, направленный противоположно полю. Диамагнетизм присущ всем веществам.

Если вещество втягивается в магнитное поле, то такое вещество является парамагнетиком. Химические элементы обладают постоянным магнитным моментом, когда не все электроны спарены. Таким образом, магнитные свойства ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ определяются наличием неспаренных электронов И. следовательно, парамагнитным поведением. Поскольку их 3d-оболочка не заполнена, на нее существенное влияние оказывает электрическое поле, создаваемое атомами лиганда, окружающими ион металла. Когда парамагнитные ионы объединяются в кластеры, проявляется эффект суперпарамагнетизма — при достаточно малых размерах магнитных частиц их магнитные свойства определяются нескомпенсированными поверхностными спинами такая структура ведет себя как гигантский парамагнитный ион.

Ферромагнетизм, в отличие от парамагнетизма, явление коллективное, присущее не атомам и молекулам, а более крупным структурам. Ферромагнетизм наблюдается только в комплексах, где присутствуют элементы с незаполненным нижним энергетическим уровнем: 3d в Fe, Co, Ni и 4f в редкоземельных элементах. В отсутствие внешнего магнитного поля ферромагнетик распадается на множество микроскопических областей (доменов). В каждом домене атомные магнитные моменты ориентированы одинаково, но сами домены расположены хаотично. При наличии внешнего магнитного поля изменяется доменная структура, атомные магнитные моменты доменов ориентируются параллельно Кюри ферромагнетик полю. Ниже температуры всегда спонтанно намагничивается. При прохождении точки Кюри свойства ферромагнетика теряются, а температурная зависимость магнитной восприимчивости становится соответствующей парамагнетику.

Спектральные свойства материала, легированного железом, могут дать однозначную информацию о валентном состоянии Fe. Характеристические полосы ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ легко определяются по спектрам поглощения. Полосы поглощения ионов Fe³⁺ лежат в ближней УФ-области и приближены к фундаментальному поглощению матрицы стекла; поэтому определить по ним симметрию ионного окружения достаточно сложно. По полосам поглощения железа Fe^{2+} можно определить, в поле какой симметрии находится ион металла: октаэдрической или тетраэдрической. При октаэдрическом расположении атомов происходит расщепление низкоэнергетического лиганда трехкратно вырожденного набора t_{2g} -орбиталей, ориентированных в направлении между лигандами, и дважды вырожденного набора *e*_s-орбиталей, направленных к лигандам [82,83]. В тетраэдрическом окружении уровни инвертированы (рис. 32).

64



Рисунок 32 – Диаграммы Танабе-Сугано для Fe²⁺ в координации Oh (a) и Td (б) [30] (стрелки вверх соответствуют абсорбционным переходам)

Поглощение на длинах волн менее 500 нм обусловлено в основном Fe³⁺ [84] (рис. 33а). Наблюдаемые полосы можно сопоставить с полосами, обнаруженными во многих стеклянных системах, содержащих железо, что указывает на то, что ионы Fe находятся в трехвалентном состоянии с искаженной октаэдрической симметрией и могут быть описаны диаграммой $3d^5$ Танабе-Сугано для случая слабого поля лигандов (рис. 29а). Полосы поглощения, расположенные в области 380-450 нм, соответствуют группе переходов, запрещенных по спину, ${}^{6}A_{1g} \rightarrow {}^{4}E_{g}$ (${}^{4}A_{1g}$), ${}^{4}T_{2g}$, ${}^{4}T_{1g}({}^{4}G)$ (высокоэнергетические переходы, различимые в Mn²⁺, в Fe³⁺ накладываются на фундаментальное поглощение матрицы стекла) [85] (рис. 33а).

В случае ионов Fe²⁺ оптические полосы поглощения на рисунке 33б могут быть связаны как с тетраэдрическим, так и с октаэдрическим окружением. Для октаэдрической координации полоса поглощения 1000 нм принадлежит переходу ${}^{5}T_{2g} \rightarrow {}^{5}E_{g}$ (диаграмма 3*d*⁶) [86,87]. Для тетраэдрической координации переход ${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T_{2}$ (⁵*D*) инициирует широкую полосу поглощения с центром при 1800 нм [88] (поскольку в тетраэдрической координации уровни расположены в обратном порядке относительно октаэдрической, и для рассуждений можно использовать структуру 3*d*⁴) (см. рис. 29 для диаграмм и рис. 33 для полос поглощения).

После термообработки стекла с Fe_2O_3 и выделении кристаллической фазы пропускание материала в видимой области сильно снижается, что препятствует адекватному анализу спектральных результатов (рис. 33б) [89].



Рисунок 33 – Спектры поглощения (а) исходного боратного стекла с различным содержанием Fe₂O₃, (б) боратного стекла с 2 мол.% Fe₂O₃ до и после различной термообработки

Исторически первыми магнитными стеклокристаллическими материалами были керамики на основе оксидов железа и марганцевых ферритов, полученные путем объемной кристаллизации стеклянной матрицы [90–94]. Первая работа по получению ферритов в стекле была опубликована в 1964 г. [90]. Авторы установили, что при быстрой закалке стекла MnO-Fe₂O₃-A₂O₃-SiO₂-R₂O (R = Na, K) в матрице кристаллизовался феррит марганца размером 60-150 Å, но только при большом содержании Fe₂O₃ от 15 до 20 мол. %.

В работе [91] описано получение марганцевого феррита и гематита в стекле $Li_2O-MnO-Fe_2O_3-SiO_2$, которое показало значительно более высокую магнитную восприимчивость, чем обычные парамагнетики, и было классифицировано авторами как суперпарамагнитная система. Однако позднее во многих работах [95–99] по неорганическим стеклам с Fe_2O_3 было показано, что магнитные свойства материала напрямую связаны с режимом вторичной термообработки и, соответственно, с параметрами получаемой кристаллической фазы.

Основная технологическая проблема для таких материалов, как показано в [100], состоит в несовместимости оксида железа со стеклообразователями, будь то оксид бора, или оксид кремния, или какой-либо другой привычный компонент стекла. Как правило, очень трудно, если вообще возможно, приготовить стекло, содержащее более примерно 20 мол. % Fe₂O₃. Следовательно, максимально возможный объем получаемой ферритовой фазы сильно ограничен.

Прозрачные магниты, среди других магнитных композитов, представляют собой очень интересную задачу из-за широкого набора их потенциальных применений: в магнитооптических переключателях, модуляторах, оптических

циркуляторах, лазерных изоляторах, датчиках магнитного поля и электрического тока на основе эффекта Фарадея [101]. Однако соединения железа часто содержат Fe в двухвалентной форме, поглощающей во всей видимой области, поэтому на данный момент в промышленности прозрачные магнитные материалы создаются преимущественно на основе редкоземельных элементов: тербия или церия [102].

Контрольные вопросы к главе 7

- 1. Какие диаграммы Танабе-Сугано описывают поведение ионов Fe²⁺ и Fe³⁺? В каких областях лежат спектры поглощения этих ионов?
- 2. Какова основная область применения оптических материалов с ионами железа?
- 3. Как сила кристаллического поля влияет на положение абсорбционных и полос ионов Fe²⁺ и Fe³⁺?
- 4. Как симметрия окружения влияет на спектры поглощения ионов Fe²⁺?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Мир, 1979. 795 р.
- 2. Павлов П.В., Хохолов А.Ф. Физика твердого тела. Москва: Высшая школа, 2000. 494 р.
- 3. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: оптические стекла. Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2011. 175 р.
- 4. Немилов С.В. Оптическое материаловедение : Физическая химия стекла. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 113 р.
- 5. Zanotto E.D. A bright future for glass-ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. 2010. Vol. 89, № 8. P. 19–27.
- 6. Deubener J. et al. Updated definition of glass-ceramics // J. Non. Cryst. Solids. 2018. Vol. 501, № December 2017. P. 3–10.
- 7. Wang F.F.Y., Gupta K.P. Phase transformation in the oxides // Metall. Trans. 1973. Vol. 4, № 12. P. 2767–2779.
- 8. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Effect of phase separation on the properties of simple glasses I. Density and molar volume // J. Non. Cryst. Solids. 1969. Vol. 1, № 6. P. 474–498.
- 9. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Effect of phase separation on the properties of simple glasses II. Elastic properties // J. Non. Cryst. Solids. 1971. Vol. 5. P. 237–263.
- McMillan P.W. The crystallisation of glasses // J. Non. Cryst. Solids. 1982. Vol. 52. P. 67–76.
- Woggon U., Gaponenko S. V. Excitons in Quantum Dots // Phys. Status Solidi. 1995. Vol. 189, № 2. P. 285–343.
- 12. Avrami M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9, № 2. P. 177–184.
- Wolfram H., Beall G.H. Glass-ceramic technology. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc, 2012. 414 p.
- 14. Zanotto E.D. Isothermal and adiabatic nucleation in glass // J. Non. Cryst. Solids. 1987. Vol. 89, № 3. P. 361–370.
- 15. Tammann G. The glassy state. Leipzig: Leopold Voss, 1933. 123 p.
- Scholze H. Glass: Nature, Structure, and Properties. NY: Springer-Verlag, 1991. 454 p.
- 17. Weinberg M.C., Birnie D.P., Shneidman V.A. Crystallization kinetics and the JMAK equation // J. Non. Cryst. Solids. 1997. Vol. 219. P. 89–99.
- Fokin V.M. et al. Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2010. Vol. 356, № 6–8. P. 358–367.
- 19. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei // J. Chem. Phys. 1940. Vol. 8, № 2. P. 212–224.
- 20. Avrami M. Kinetics of phase change. I: General theory // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7, № 12. P. 1103–1112.

- 21. Gutzow I. Kinetics of crystallization processes in glass forming melts // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 48, № 4. P. 589–599.
- 22. Onorato P.I.K., Uhlmann D.R. Nucleating heterogeneities and glass formation // J. Non. Cryst. Solids. 1976. Vol. 22, № 2. P. 367–378.
- 23. Uhlmann D.R. A Kinetic Treatment of Glass Formation // J. Non. Cryst. Solids. 1972. Vol. 7. P. 337–348.
- 24. Uhlmann D.R. Glass formation // J. Non. Cryst. Solids. 1977. Vol. 25. P. 42-85.
- 25. Yinnon H., Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation V: surface and bulk heterogeneous nucleation // J. Non. Cryst. Solids. 1981. Vol. 44. P. 37–55.
- 26. Uhlmann D.R. Crystallization and glass formation // J. Non. Cryst. Solids. 1985. Vol. 73, № 1–3. P. 585–592.
- 27. Vogel W. Glass Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1994. 465 p.
- 28. Babkina A. et al. Technological aspects of borate glass ceramics preparation doped with transition metals for optoelectronic applications // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2021. Vol. 570, № March. P. 121027.
- 29. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. I // J. Phys. Soc. Japan. 1954. Vol. 9, № 5. P. 753–766.
- 30. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. Part II // J. Phys. Soc. Japan. 1954. Vol. 9, № 5. P. 766–779.
- 31. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. III. The calculation of the crystalline field strength // J. Phys. Soc. Japan. 1956. Vol. 11, № 8. P. 864–877.
- 32. Racah G. Theory of Complex Spectra. I // Phys. Rev. 1942. Vol. 61, № 1. P. 186.
- 33. Racah G. Theory of complex spectra. II // Phys. Rev. 1942. Vol. 62, № 9–10. P. 438–462.
- 34. Racah G. Theory of complex spectra. III // Phys. Rev. 1943. Vol. 63, № 9–10. P. 367–382.
- 35. Rasheed F. et al. Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺ doped glasses: I. Silicate glasses // J. Phys. 1991. Vol. 3, № 12. P. 1915–1930.
- 36. Rasheed F. et al. Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺ doped glasses. II. Glasses with high and low ligand fields // J. Phys. 1991. Vol. 3, № 12. P. 1915–1930.
- De Vicente F.S. et al. EPR, optical absorption and luminescence studies of Cr3+doped antimony phosphate glasses // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2014. Vol. 38. P. 119–125.
- Haouari M. et al. Spectroscopic Properties of Cr 3 + -Doped Phosphate Glasses // Phys. Status Solidi. 1999. Vol. 215. P. 1165.
- Orgel L.E. The effects of crystal fields on the properties of transition-metal ions // J. Chem. Soc. 1952. P. 4756–4761.
- 40. Maiman T.H. Stimulated optical radiation in Ruby // Nature. 1960. Vol. 187, №

4736. P. 493-494.

- 41. Maiman T.H. et al. Stimulated optical emission in fluorescent solids. II.
 Spectroscopy and stimulated emission in ruby // Phys. Rev. 1961. Vol. 123, № 4.
 P. 1151–1157.
- 42. Walling J.C. et al. Tunable Alexandrite Lasers // IEEE J. Quantum Electron. 1980. Vol. 16, № 12. P. 1302–1315.
- 43. Sugimoto A. et al. Spectroscopic properties of Cr-doped and Cr,Li-doped synthetic forsterite crystals // Phys. Chem. Miner. 1997. Vol. 24, № 5. P. 333–339.
- 44. da Silva M.A.F.M. et al. Investigation on the structural and photoluminescent properties of chromium-doped ceramics cordierite // Opt. Mater. (Amst). 2016. Vol. 60. P. 188–195.
- 45. Brik M.G., Srivastava A.M. Electronic Energy Levels of the Mn⁴⁺ Ion in the Perovskite, CaZrO₃ // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2013. Vol. 2, № 7. P. R148–R152.
- Brik M.G., Camardello S.J., Srivastava A.M. Influence of Covalency on the Mn⁴⁺
 ²E_g → ⁴A_{2g} Emission Energy in Crystals // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015.
 Vol. 4, № 3. P. R39–R43.
- 47. Kuleshov N. V. et al. Luminescence study of Cr⁴⁺-doped silicates // Opt. Mater. (Amst). 1995. Vol. 4. P. 507–513.
- 48. Champagnon B. et al. Cr³⁺ induced nucleation and luminescence in silicate glasses // J. Lumin. 1984. Vol. 31(32). P. 345–347.
- 49. Narendrudu T. et al. Spectroscopic and structural properties of Cr³⁺ ions in lead niobium germanosilicate glasses // J. Lumin. Elsevier, 2017. Vol. 183. P. 17–25.
- Subbotin K.A. et al. Nano-glass-ceramics containing chromium-doped LiGaSiO₄ crystalline phases // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2010. Vol. 32, № 9. P. 896–902.
- Babkina A. et al. Spectroscopic properties of chromium/antimony co-doped alkali-alumina-borate glass-ceramics // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2020. Vol. 106, № May. P. 109983.
- 52. Василевская Т.Н. et al. Люминесценция примесных ионов Cr³⁺ в нанокристаллах и кластерах Li2Ge7O15 в литиево-германатных стеклах // Физика твёрдого тела. 2003. Vol. 45, № 5. Р. 914–921.
- 53. Petermann K., Huber G. Broad band fluorescence of transition metal doped garnets and tungstates // J. Lumin. 1984. Vol. 31–32, № PART 1. P. 71–77.
- 54. Herren M. et al. High-resolution near-infrared luminescence of mangenese(V) in tetrahedral oxo coordination // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 183, № 1–2. P. 98–102.
- 55. Linwood S.H., Weyl W.A. The Fluorescence of Manganese in Glasses and Crystals // J. Opt. Soc. Am. 1942. Vol. 32, № 8. P. 443.
- 56. Turner W.H., Turner J.E. Absorption Spectra and Concentration-Dependent

Luminescence of Mn $^{2+}$ in Silicate Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53, N_{2} 6. P. 329–335.

- 57. Palumbo D.T., Brown J.J. Electronic States of Mn²⁺ -Activated Phosphors: I. Green-Emitting Phosphors // Electron. States Mn²⁺ -Activated Phosphors I. Green-Emitting Phosphors. 1970. Vol. 117, № 9. P. 1184–1188.
- Palumbo D.T., Brown J.J. Electronic States of Mn²⁺ Activated Phosphors : II . Orange - to - Red Emitting Phosphors // J. Electrochem. Soc. 1971. Vol. 118. P. 1159–1164.
- 59. Gorbacheva N.A., Kabakova A.I. Luminescence of manganese-activated phosphate glasses // J. Appl. Spectrosc. 1967. Vol. 6, № 4. P. 478–484.
- 60. Reisfeld R., Kisilev A., Jørgensen C.K. Luminescence of manganese(II) in 24 phosphate glasses // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 111, № 1–2. P. 19–24.
- 61. van Die A. et al. Germanate glasses as hosts for luminescence of Mn²⁺ and Cr³⁺ // J. Non. Cryst. Solids. 1988. Vol. 99. P. 32–44.
- 62. Czaja M. et al. The absorption- and luminescence spectra of Mn³⁺ in beryl and vesuvianite // Phys. Chem. Miner. Springer Berlin Heidelberg, 2018. Vol. 45, № 5. P. 475–488.
- 63. van Die A. et al. A search for luminescence of the trivalent manganese ion in solid aluminates // Mater. Res. Bull. 1987. Vol. 22. P. 781–788.
- 64. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn⁴⁺-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review // J. Lumin. Elsevier B.V., 2018. Vol. 202, № April. P. 263–281.
- 65. Senden T., Van DIjk-Moes R.J.A., Meijerink A. Quenching of the red Mn⁴⁺ luminescence in Mn⁴⁺-doped fluoride LED phosphors // Light Sci. Appl. 2018. Vol. 7, № 1. P. 1–13.
- 66. Chen D., Zhou Y., Zhong J. A review on Mn⁴⁺activators in solids for warm white light-emitting diodes // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 89. P. 86285–86296.
- 67. Suzuki R. et al. Mn-doped LiNaGe₄O₉ as a rare-earth free phosphor: Impact of Na-substitution on emission in tetragermanate phase // J. Ceram. Soc. Japan. 2015. Vol. 123, № 1441. P. 888–891.
- 68. Odawara Y. et al. Synthesis of nanocrystals from glass-ceramics by YAG-laser irradiation: Mn⁴⁺-doped Li₂Ge₄O₉ deep-red nanophosphor // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. Vol. 125, № 4. P. 378–381.
- 69. Herren M. et al. Near-infrared luminescence of manganate(V)-doped phosphates and vanadates // J. Lumin. 1992. Vol. 53, № 1–6. P. 452–456.
- Yumashev K. V et al. Nonlinear absorption in a Cr⁴⁺: Gd ₂ SiO ₅ crystal subjected to picosecond excitation // Quantum Electron. 1995. Vol. 25, № 7. P. 628–632.
- 71. Weber M.J. Faraday Rotator Materials For Laser Systems // Proc. SPIE. 1987. Vol. 681, № March 1987. P. 75–90.
- 72. Yasuhara R. et al. Faraday rotator based on TSAG crystal with <001> orientation // Opt. Express. 2016. Vol. 24, № 14. P. 15486.
- 73. Bedarev V. a. et al. The Faraday effect in TbFe₃(BO₃)₄ and TbAl₃(BO₃)₄ borates // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 362. P. 150–153.
- 74. Jin W. et al. Growth and performance research of Tb₃Ga₅O₁₂ magneto-optical crystal // J. Cryst. Growth. 2018. Vol. 484. P. 17–20.
- 75. Chen Q. et al. Magneto optical properties of rare earth Tb₂O₃ doped PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ glass // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier, 2017. Vol. 470, № May. P. 99–107.
- 76. Suzuki F. et al. Large Faraday effect of borate glasses with high Tb³⁺ content prepared by containerless processing // Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd, 2018. Vol. 76. P. 174–177.
- 77. Starobor A. et al. Magneto-optical properties of cerium-doped phosphate glass // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier, 2019. Vol. 524, № August. P. 119644.
- 78. Ebisawa Y. et al. Bioactivity of Fe₂O₃-containing CaO-SiO₂ glasses: in vitro evaluation // J. Mater. Sci. Mater. Med. 1993. Vol. 4, № 3. P. 225–232.
- 79. Mortazavi S.R. et al. Synthesis and evaluation of a glass-ceramic system containing zinc ferrite nanocrystals // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2021. Vol. 559, № January. P. 120704.
- Ivanova O.S. et al. A comparative study of γ-Fe₂O₃ and ε−Fe₂O₃ nanoparticles arising in borate glasses doped with Fe and Gd // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2016. Vol. 9, № 4. P. 459–462.
- 81. Ivanova O.S. et al. Magnetooptics and magnetic ordering in ferrite nanoparticles in glass doped with iron and rare-earth elements // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2011. Vol. 75, № 5. P. 707–709.
- 82. Orgel L.E. Spectra of Transition-Metal Complexes // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 6. P. 1004–1014.
- Orgel L.E. Electronic Structures of Transition-Metal Complexes // J. Chem. Inf. Model. 1955. Vol. 23, № 10. P. 1819–1823.
- Miura R.K. et al. Thermo-optical properties of iron-doped low silica calcium aluminosilicate glasses determined by photothermal methods // J. Phys. 2005. Vol. 125. P. 197–199.
- 85. Singh S.P. et al. EPR, FTIR, optical absorption and photoluminescence studies of Fe₂O₃ and CeO₂ doped ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 493, № 1–2. P. 256–262.
- 86. Stepanova I. V., Gorashchenko N.G. Study of glasses and glass ceramics in B_{i2}O₃-GeO ₂-Fe₂O₃ and Bi₂O₃- GeO₂-Cr₂O₃ systems by optical spectroscopy // Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk. 2013. Vol. 114, № 6. P. 873–875.
- 87. Basyrova L. et al. Synthesis, structure and spectroscopy of Fe²⁺:MgAl₂O₄ transparent ceramics and glass-ceramics // J. Lumin. Elsevier B.V., 2021. Vol. 236, № November 2020. P. 118090.

- 88. Eremeev K. et al. Spectral properties of novel transparent glass-ceramics based on Fe²⁺:ZnAl₂O₄ nanocrystals // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1697, № 1.
- 89. Da Silva M.G.F. Optical properties and crystallization behaviour of some MnO and/or Fe₂O₃-containing silicate glasses and glass-ceramics // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B.V., 2016. Vol. 447. P. 223–232.
- 90. Tashiro M., Sakka S., Kokubo T. Magnetic Materials Alkali Obtained from Silicate Melts in the System of Fe₂O₃-MnO-Alkali Oxide-Al₂O₃-SiO₂ // J. Ceram. Assoc. Japan. 1964. Vol. 72, № 2. P. 20–25.
- 91. Shaw R.R., Heasley J.H. Superparamagnetic Behavior of MnFe₂O₄ and a-Fe₂O₃ Precipitated from Silicate Melts // J. Am. Ceram. Soc. 1967. Vol. 50, № 6. P. 297–302.
- 92. Shirk B.T., Buessem W.R. Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass // J. Am. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53, № 4. P. 192–196.
- 93. Collins D.W., Mulay L.N. Crystallization of Beta NaFeO₂ from a Glass Along the Na₂SiO₃-Fe₂O₃ Join // J. Am. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53, № 2. P. 74–76.
- 94. Blackburn W.J.S., Tilley B.P. The magnetic properties of glass-ceramics in the CoO-Fe₂O₃-B₂O₃ system // J. Mater. Sci. 1974. Vol. 9, № 8. P. 1265–1269.
- O'Horo M., Steinitz R. Characterization of devitrification of an iron-containing glass by electrical and magnetic properties // Mater. Res. Bull. 1968. Vol. 3. P. 117–126.
- 96. Auric P. et al. Superparamagnetism and ferrimagnetism of the small particles of magnetite in a silicate matrix // J. Non. Cryst. Solids. 1982. Vol. 50. P. 97–106.
- 97. Hayashi M. et al. Phase and magnetic properties of iron oxide clusters in 20CaO·20SiO₂·7Fe₂O₃·6FeO glasses // J. Electron. Mater. 1995. Vol. 24, № 8. P. 983–989.
- 98. Cannas C. et al. Structural and magnetic properties of Fe₂O₃ nanoparticles dispersed over a silica matrix // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 40. P. 7721–7726.
- 99. Moreno E.M. et al. Preparation of narrow size distribution superparamagnetic γ-Fe₂O₃ nanoparticles in a sol-gel transparent SiO₂ matrix // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 12. P. 4972–4978.
- 100. Závěta K. et al. Magnetic properties of partially devitrified B₂O₃-MnFe₂O₄ glass // Czechoslov. J. Phys. 1973. Vol. 23, № 8. P. 837–844.
- 101. Zayat M. et al. Highly Transparent γ-Fe₂O₃/Vycor-Glass Magnetic Nanocomposites Exhibiting Faraday Rotation // Adv. Mater. 2003. Vol. 15, № 21. P. 1809–1812.
- 102. Babkina A. et al. Terbium concentration effect on magneto-optical properties of ternary phosphate glass // Opt. Mater. (Amst). Elsevier B.V., 2020. Vol. 100, № January. P. 109692.

Миронов Леонид Юрьевич Бабкина Анастасия Николаевна

Спектральные методы исследования электронной структуры ионов переходных металлов

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО Зав. РИО Н.Ф. Гусарова Подписано к печати Заказ № Тираж Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А